

Polymermodifizierung von Metall- und Halbleiternanopartikeln durch ATRP „grafting from“-Polymerisation

Von dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Stefan Nuß

geboren am 01. Mai 1973

in Rehren A/O

2004

Referent: Prof. Dr. M. L. Hallensleben

Korreferent: Prof. Dr. H. Menzel

Tag der Promotion: 03.02.2005

Zusammenfassung

Die Darstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien, in denen das Polymer kovalent über einen „grafting from“-Mechanismus an die Nanopartikeloberfläche gebunden ist, konnte an Metall- und Halbleiterteilchen mit unterschiedlichen Ergebnissen durchgeführt werden.

Als Metallnanopartikel wurden dodecylderivatisierte Goldteilchen mit einem Durchmesser des Goldkerns von ungefähr 1,5 nm verwendet, ein $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{53}$ -Partikel kann hierbei als durchschnittlicher Vertreter dieser Teilchen angenommen werden. Die Modifizierung der Goldnanopartikel mit einer multifunktionellen Verbindung, die neben der für die Polymerisation erforderlichen Initiatorfunktionalität auch über eine Ankergruppierung zur Anbindung an unterschiedliche Oberflächen und eine Sollbruchstelle zur Abspaltung des Polymers verfügt, wurde mittels Platzwechselforgängen durchgeführt. Als Ausgangssubstanz zur Initiatormodifizierung von Halbleiternanopartikeln wurden TOPO-stabilisierte CdSe-Teilchen, die einen Durchmesser von ca. 3,6 nm aufweisen, verwendet. Diese wurden ebenfalls über Platzwechselforgänge mit der multifunktionellen Verbindung ausgestattet.

Über den ATRP-Mechanismus konnte eine Polymermodifizierung der initiatorfunktionalisierten Goldnanopartikel bei moderaten Temperaturen zwischen 20 und 40 °C erreicht werden, was die Darstellung von unterschiedlichen Polymeren resultierend in einer weichen, einer harten und einer funktionellen Polymerhülle ermöglicht. Die Polymerisationen verlaufen jeweils nach einem „lebenden“ Mechanismus, wobei der organische Anteil im Vergleich zu den initiatorfunktionalisierten Goldnanopartikeln etwa um den Faktor 20 zunimmt. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Polymerumhüllung zu einer deutlichen Stabilitätserhöhung des Goldkerns im Vergleich zu den dodecylderivatisierten Goldteilchen führt. Die Größe und somit die Eigenschaften des Kerns bleiben bei allen Polymerisationen erhalten.

Die Synthese von Polymer-CdSe-Nanopartikel-Hybridmaterialien ausgehend von initiatorfunktionalisierten CdSe-Teilchen konnte ebenfalls unter Verwendung der ATRP-Polymerisation durchgeführt werden, wobei die Kontrolle sowohl über die Polymer- als auch die Nanopartikelkomponente nicht gegeben ist. Das Polymer wird nicht über einen „lebenden“ Mechanismus gebildet und ist zudem nicht kovalent an die Partikeloberfläche gebunden. Als Ursache für dieses Verhalten ist eine gewisse Reaktivität der CdSe-Partikel gegenüber dem bei der Polymerisation verwendeten Katalysator anzunehmen.

Stichworte:

- Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien
- „grafting from“-Mechanismus
- ATRP-Polymerisation

Abstract

The synthesis of polymer-nanoparticle hybrid materials was carried out using metal and semiconductor nanoparticles. The covalent linking of the polymer to the nanoparticle surface was achieved by a "grafting from" mechanism leading to different results for the metal and semiconductor nanoparticles, respectively.

The used metal nanoparticles were dodecyl functionalized gold colloids with a gold core diameter of approximately 1.5 nm. An $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{53}$ particle can be assumed to be an average representative of these particles. The modification of the gold nanoparticles with a multifunctional molecule, which besides the initiating unit necessary for polymerization includes an anchor group for different surfaces, and a weak bond for cleaving the polymer, was conducted by place exchange. The starting point for the initiator modification of semiconductor particles were TOPO-stabilized CdSe particles with an approximate diameter of 3.6 nm. These were provided with the multifunctional molecule by place exchange as well.

Through ATRP polymerization a polymer modification of the initiator functionalized gold nanoparticles was achieved at moderate temperatures between 20 and 40 °C, which enabled the synthesis of different polymers resulting in a soft, a hard, and a functional shell. The polymerizations each show the characteristics of a "living" mechanism, with an increase in the organic share by about factor 20 compared with the initiator functionalized gold nanoparticles. It could be shown by means of UV/Vis Spectroscopy that the stability of the polymer coated gold core is raised dramatically compared with dodecyl functionalized gold particles. The diameter and therefore the properties of the gold core remain unchanged during all polymerizations.

The synthesis of polymer-CdSe nanoparticle hybrid materials starting from initiator functionalized CdSe particles was conducted by ATRP polymerization as well. Unfortunately, control is neither given over the polymer nor over the nanoparticle component. The polymer does not show the characteristics of a "living" mechanism and is moreover not covalently bound to the particle surface. A certain reactivity of the CdSe particles in relation to the employed catalyst is assumed to be the cause of this behaviour.

Keywords: • polymer-nanoparticle hybrid materials

- "grafting from" mechanism
- ATRP polymerization

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis November 2004 unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben für die Überlassung des interessanten Themas, seine ständige Diskussionsbereitschaft und für die gewährte Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Henning Menzel, Institut für Technische Chemie der Universität Braunschweig, danke ich für die Übernahme des Korreferates und die Unterstützung bei der Arbeit.

Frau Kerstin Janze sowie Frau Katja Peterkord danke ich herzlich für die Durchführung einer Vielzahl an Messungen und Synthesen.

Herrn Prof. Dr. Horst Weller, Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski, Herrn Dr. Dimitri Talapin und Frau Dr. Andrea Schroedter, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, danke ich für die Bereitstellung der Halbleiternanopartikel, die Anfertigung der TEM-Aufnahmen sowie für die Erfahrungsweitergabe auf diesen Gebieten.

Den Herren Prof. Dr. Martin Möller, Dr. Uwe Beginn und Dr. Bernd Tartsch, Abteilung Organische Chemie III der Universität Ulm, danke ich für die Durchführung der AFM-Messungen sowie für die gute Datenaufbereitung.

Herrn Dr. Walter Mächtle und seinen Mitarbeitern, Abteilung Polymerphysik/Festkörperphysik der BASF AG, D-67056 Ludwigshafen, danke ich für die Durchführung der AUZ-Untersuchungen und Messungen mit der KRATKY-Dichtewaage.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Henrik Böttcher, Frau Vanessa Kunde, Herrn Reinhard Janke und Herrn Matthias Peters sowie allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover für die vielfältigen und häufig auch fruchtbaren Diskussionen, das gute Arbeitsklima und, natürlich, das Korrekturlesen.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung im Verlauf meines Studiums.

Besonders herzlich danke ich meiner Frau Simone für ihre Geduld, ihre vielfältige Unterstützung und all die anderen Dinge.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter dem Aktenzeichen Ha 704/26-1 gefördert.

Publikationen:

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Nuß, S.; Wurm, H. „*ATRP grafting from silica to create first and second generation of grafts*”, *Polymer Bull.* **44**, 223 (2000)

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Klüppel, M.; Müller, M.; Nuß, S.; Schuster, R. H.; Tamsen, S.; Wurm, H. „*ATRP "living"/controlled radical grafting of solid particles to create new properties*”, in: „*Tailored Polymers & Applications*”, Yagci, Y.; Mishra, M. K.; Nuyken, O.; Ito, K.; Wnek, G. (Eds.), VSP, Amsterdam (2000)

Nuß, S.; Böttcher, H.; Wurm, H.; Hallensleben, M. L. „*Goldnanopartikel mit kovalent angebundenen Polymerketten*”, *Angew. Chem.* **113**, 4137 (2001)

Nuß, S.; Böttcher, H.; Wurm, H.; Hallensleben, M. L. „*Gold Nanoparticles with Covalently attached Polymer Chains*”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4016 (2001)

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Funktionspolymere auf Festkörpern*”, *Werkstoffe*, 31 (5/2001)

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Maßgeschneiderte Funktionspolymere*”, *Ingenieur-Werkstoffe, Konstruktion*, 37 (10/2001)

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Nuß, S.; Wurm, H.; Bauer, J.; Behrens, P. „*Organic/inorganic hybrids by "living"/controlled ATRP grafting from layered silicates*”, *J. Mater. Chem.* **12**, 1351 (2002)

Vorträge und Posterpräsentationen:

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Klüppel, M.; Müller, M.; Nuß, S.; Schuster, R. H.; Tamsen, S.; Wurm, H. „*ATRP „Living"/Controlled Radical Grafting of Solid Particles or Materials to Create New Properties*”, 3rd International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering APME'99, Colonial Williamsburg VA (USA), Juli/August 1999

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Living/Controlled Radical Graft Polymerization from Solid Surfaces*”, *Organic/Inorganic Hybrids: Science, Technology & Applications*, Guildford (UK), Juni 2000

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Lebend/kontrollierte radikalische Pfpfropfpolymerisation von Festkörperoberflächen*”, *Berliner Polymerentage 2000 und 10. Berliner Kunststofftechnische Tage*, Berlin, Oktober 2000

Böttcher, H.; Nuß, S.; Hallensleben, M. L. „*Wie sich Makromoleküle und Nanostrukturen ergänzen*”, *GDCh Weihnachtsskolloquium*, Hannover, Dezember 2000

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Pfropfen von Mikro- und Nanopartikeln nach dem Mechanismus der „lebenden"/kontrollierten radikalischen Polymerisation*”, *Makromolekulares Kolloquium Freiburg*, Freiburg, Februar 2001, 1. Poster-Preis

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Living/Controlled Radical Graft Polymerization from Micro- and Nanoparticles*”, *Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism*, Il Ciocco (Lucca)/Toskana (IT), Juni 2001

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	4
3 Allgemeine Einführung	5
3.1 Was macht Nanopartikel interessant?	5
3.2 Goldnanopartikel	8
3.2.1 Synthese von Goldnanopartikeln	8
3.2.2 Physikalische Eigenschaften von Goldnanopartikeln	12
3.2.3 Oberflächenmodifizierung von Goldnanopartikeln	17
3.3 CdSe-Nanopartikel	21
3.3.1 Synthese von CdSe-Nanopartikeln	21
3.3.2 Oberflächenmodifizierung von CdSe-Nanopartikeln	24
3.3.3 Physikalische Eigenschaften von CdSe-Nanopartikeln	27
3.4 „Lebend“ radikalische Polymerisationen	32
3.5 Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien	39
4 Initiatormodifizierung von Nanopartikeln	46
4.1 Synthese eines geeigneten Initiators	46
4.1.1 Notwendige Strukturmerkmale des Initiators	46
4.1.2 Synthese des Initiators	48
4.2 Initiatormodifizierung von Goldnanopartikeln	50
4.2.1 Darstellung von Goldnanopartikeln	51
4.2.2 Initiatormodifizierte Goldnanopartikel	58
4.3 Initiatormodifizierung von CdSe-Nanopartikeln	63
5 Polymermodifizierung von Nanopartikeln	74
5.1 Polymermodifizierung von Goldnanopartikeln	75
5.1.1 Goldnanopartikel mit weicher Polymerhülle	75

5.1.2 Goldnanopartikel mit harter Polymerhülle	99
5.1.3 Goldnanopartikel mit funktioneller Polymerhülle	105
5.1.4 Zusammenfassung	112
5.2 Polymermodifizierung von CdSe-Nanopartikeln	113
5.2.1 Voruntersuchungen	113
5.2.2 Polymermodifizierung	115
5.2.3 Zusammenfassung	120
6 Zusammenfassung	122
7 Experimenteller Teil	124
7.1 Verwendete Chemikalien	124
7.1.1 Lösungsmittel	124
7.1.2 Synthesereagenzien	124
7.2 Organische Synthesen	125
7.3 Freie ATRP-Polymerisationen	129
7.4 Initiatorderivatisierte Nanopartikel	131
7.4.1 Darstellung von initiatorderivatisierten Goldnanopartikeln	131
7.4.2 Darstellung von initiatorderivatisierten CdSe-Partikeln	133
7.5 ATRP-Polymerisationen von initiatorderivatisierten Nanopartikeln	135
7.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Polymerabspaltung	135
7.5.2 Polymerumhüllte Goldnanopartikel	135
7.5.3 Polymerumhüllte CdSe-Partikel	140
7.6 Verwendete Geräte	144
8 Literatur	146
9 Molekülverzeichnis	159

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>
AUZ	Analytische Ultrazentrifuge
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
bs	breites Singulett (¹ H-NMR)
bm	breites Multipllett (¹ H-NMR)
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DEE	Diethylether
dest.	destilliert
EE	Essigsäureethylester
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin
LDI-MS	<i>Laser Desorption/Ionization Mass Spectroscopy</i>
m	Multipllett (¹ H-NMR), mittlere Intensität (IR)
Me ₆ Tren	Tris-(2-dimethylaminoethyl)-amin
MMA	Methylmethacrylat
\bar{M}_n	Zahlenmittel der Molmasse
\bar{M}_w	Gewichtsmittel der Molmasse
NMP	<i>Nitroxide Mediated Polymerization</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (magnetische Kernresonanz)
PE	Petrolether
PBA	Poly(<i>n</i> -butylacrylat)
PHEMA	Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)
PMA	Poly(methylacrylat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PTMS-HEMA	Poly(2-(trimethylsilyloxy)-ethylmethacrylat)

\bar{P}_n	Polymerisationsgrad
q	Quartett ($^1\text{H-NMR}$)
RAFT	<i>Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett ($^1\text{H-NMR}$), starke Intensität (IR)
SAMs	<i>Self Assembled Monolayers</i>
t	Triplett ($^1\text{H-NMR}$)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS-HEMA	2-(Trimethylsilyloxy)-ethylmethacrylat
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
w	geringe Intensität (IR)
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Röntgenbeugung)

1 Einleitung

Die Realisierung neuer Materialien und Produkte ist häufig durch den Einsatz von Verbundwerkstoffen möglich.^[1,2] Die Anwendungsgebiete von Füllstoffen in der Kunststoffindustrie reichen dabei von inaktiven Komponenten („*Extender*“) zur Verringerung des Preises über partikuläre, faserige und schichtartige Substanzen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bis hin zur Verwendung von Metallpulvern, um eine höhere thermische oder elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten.^[3] Bekannte Beispiele hierfür sind Ruß- und Silicapartikel zur Matrixverstärkung, Glas- und Kohlenstofffasern zur Erhöhung der Reißfestigkeit sowie Zinkoxid zur Verbesserung der UV-Stabilität.

Aktuelle Entwicklungen auf diesem Gebiet bedienen sich einer Miniaturisierung der Füllstoffe bis in den unteren Nanometerbereich. Vorteile dieser Miniaturisierung sind eine bessere Dispergierbarkeit und eine starke Vergrößerung der Stoffoberfläche (s. Abb. 1). Die daraus resultierenden Grenzflächenwechselwirkungen führen häufig zu deutlichen Eigenschaftsveränderungen schon bei geringen Füllstoffanteilen. Wichtige Vertreter dieser neuartigen Nanofüllstoffe sind z.B. Silsesquioxane und organophile Schichtsilicate. Diese bieten unter anderem Anwendungsmöglichkeiten im Flammschutz, eine verbesserte Alterungsbeständigkeit sowie eine erhöhte Thermostabilität und sind kommerziell bereits in größeren Mengen erhältlich.^[4]

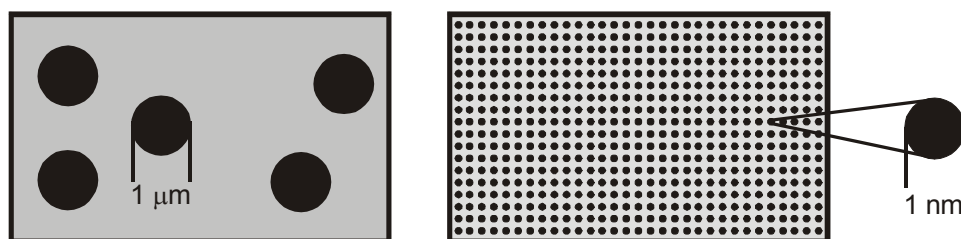


Abb. 1: Vergleich von Mikro- und Nanofüllstoffen bei gleichem Volumengehalt^[4]

Von besonderem Interesse sind neben den mechanisch-physikalischen Aspekten häufig auch die optischen und elektronischen Eigenschaften polymerer Nanocomposites, die z.B. über den Einsatz von Metall- und Halbleiternanopartikeln gesteuert werden können. So führt die Verwendung von Bleisulfid (Partikelgröße < 100 nm) zu Materialien mit hohen, die Verwendung von Goldkolloiden (Partikelgröße < 10 nm) hingegen zu Materialien mit

niedrigen Brechungsindexes.^[5] Diese Variabilität des Brechungsindexes ist dabei eine Grundvoraussetzung für Anwendungen im optischen Bereich.

Verbundwerkstoffe finden ihre Entsprechung in der Chemie bei den organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Diese Substanzen, bestehend aus nieder- oder hochmolekularen organischen und anorganischen Verbindungen, bedienen sich der Funktionalitäten beider Komponenten, um neue Materialeigenschaften zu generieren. Ein Unterschied zu den Verbundwerkstoffen besteht darin, dass das Interesse auf diesem Gebiet überwiegend den mikro- und weniger den makroskopischen Eigenschaften gilt. Diese Materialien sind eines der intensivst untersuchten und Erfolg versprechendsten Forschungsgebiete der aktuellen Chemie.^[6-8]

Hybridmaterialien aus Polymeren und Nanopartikeln sind wichtige Vertreter dieser interessanten Substanzen. Sie können durch einfaches Mischen beider Komponenten,^[9] durch Synthese der Nanopartikel in polymeren Matrices^[10] oder Synthese des Polymers in Gegenwart der vorgefertigten Partikel hergestellt werden.^[11] Anwendungsmöglichkeiten liegen z.B. in optischen und elektronischen Bauteilen,^[12] wobei häufig auch die kontrollierte Anordnung der Partikel von Bedeutung ist,^[13] und, bei Verwendung von Biopolymeren, im Bereich der Biotechnologie bis hin zur medizinischen Diagnostik.^[14]

Wie auf einfachem Weg die Darstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien gelingen kann, ist exemplarisch in Abb. 2 dargestellt.

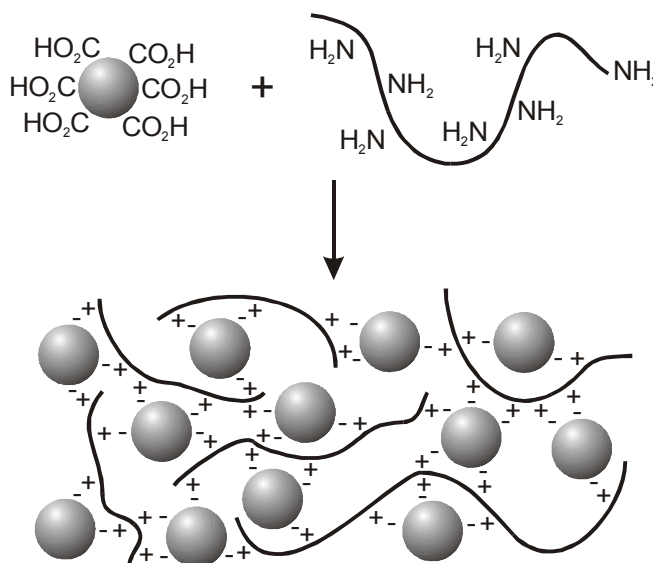


Abb. 2: Darstellung eines Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterials mittels elektrostatischer Wechselwirkungen^[15]

In diesem Fall wird durch einfaches Mischen einer Lösung von carboxylfunktionalisierten Nanopartikeln und einem Polymer, welches über primäre Amingruppen verfügt, ein Hybridsystem mittels elektrostatischer Wechselwirkungen erzeugt.^[15]

Durch kontrollierte Darstellungsmethoden, was im Fall der Nanopartikel hauptsächlich eine Kontrolle der Größe, der Kristallinität, der Oberfläche und somit der physikalischen Eigenschaften, im Fall der Polymere hingegen Kontrolle über die Architektur, das Molekulargewicht, die Polydispersität und funktionelle Gruppen bedeutet, können die Eigenschaften der Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien maßgeblich beeinflusst werden. Bei Polymeren, die nach einem „lebenden“ Mechanismus dargestellt werden, ist diese Art der Kontrolle gegeben. So findet auf dem Gebiet der organisch-anorganischen Hybridmaterialien z.B. auch die „lebend“ radikalische Polymerisation nach dem Mechanismus der ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) in einigen Bereichen Anwendung.^[16] Sie erlaubt die Polymermodifizierung von unterschiedlichen, meist flachen Substraten, wobei bevorzugt eine kovalente Anbindung des über einen „grafting from“-Mechanismus erzeugten Polymers gegeben ist.^[17] Eine Übertragung dieses Mechanismus auf verschiedene Nanopartikeltypen bedeutet einen deutlichen Fortschritt auf dem Weg zur kontrollierten Darstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien.

2 Aufgabenstellung

Systeme aus Polymeren und Nanopartikeln, in denen die polymere Komponente definierte Eigenschaften aufweist und kovalent an die Nanopartikeloberfläche gebunden ist, sind im Hinblick auf die zu erwartenden Anwendungsgebiete ein interessanter Bereich der organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Ziel dieser Arbeit ist aus diesem Grund die Polymerumhüllung unterschiedlicher Nanopartikel, die in jeder Phase die Kontrolle über die Eigenschaften der Polymer- und darüber hinaus auch der Nanopartikelkomponente ermöglicht. Durch Funktionalisierung von unterschiedlichen Metall- und Halbleiternanopartikeln mit einem geeigneten Initiator und eine sich anschließende „grafting from“-Polymerisation soll überprüft werden, ob die so erstellten Hybridmaterialien diesen Kriterien genügen. Der Weg dahin umfasst somit zwei Hauptschritte: Zum einen die Darstellung bzw. Initiatormodifizierung der Nanopartikel, zum anderen die Polymerisation selbst.

Die Initiatormodifizierung der Nanopartikel, bei denen Gold- und Cadmiumselenidteilchen ausgewählt wurden, wird über Platzwechsellvorgänge durchgeführt. Derartige Nanopartikel bieten den Vorteil, dass sie leicht zugänglich und gut untersucht sind, weswegen sie sich für weiterführende Versuche anbieten. Die Nanopartikel und der für die Modifizierung der Teilchen geeignete Initiator sind gegebenenfalls zu synthetisieren. Weiterhin soll bewiesen werden, dass die Platzwechsellvorgänge keine Veränderung der Nanopartikeleigenschaften bewirken.

Um die Nanopartikel mit einer definierten und kovalent angebundenen Polymerhülle auszustatten, wird die „lebend“ radikalische Polymerisation nach dem Mechanismus der ATRP angewandt, die ihre prinzipielle Tauglichkeit für „grafting from“-Polymerisationen bereits zeigen konnte. Da die Teilchen bei diesem Schritt ebenfalls keine Veränderung ihrer Struktur erfahren sollen, muss die Polymerisationsmethode dahingehend optimiert werden, dass für die Nanopartikel „schonende“ Bedingungen vorliegen. Zudem soll die Darstellung verschiedener Polymerhüllen mit unterschiedlichen Eigenschaften ermöglicht werden, wobei der „lebende“ Charakter der Polymerisationen jeweils gegeben sein sollte.

3 Allgemeine Einführung

3.1 Was macht Nanopartikel interessant?

Nanopartikel grenzen sich gegenüber dem makrokristallinen Feststoff deutlich durch ihre veränderten physikalischen Eigenschaften ab.^[18] Dabei ist eine Einstellung dieser Eigenschaften über die Größe der Partikel möglich, was besonders eindrucksvoll an Metall- und Halbleiternanopartikeln zu beobachten ist, die ihre Farbe in Abhängigkeit vom Radius verändern.^[19] Diese Eigenschaftsveränderungen sind sowohl in der Grundlagenforschung, um z.B. die Entwicklung von Festkörpereigenschaften ausgehend von kleinen Teilchen zu untersuchen, als auch in der angewandten Forschung, z.B. bei der Suche nach neuen Materialeigenschaften, von großem Interesse. Was aber sind die Gründe für diese Eigenschaftsveränderungen?

Der einfachste Weg, sich dieser Frage zu nähern, ist die Betrachtung der Oberfläche von Nanopartikeln. Geht man beispielsweise von einem Eisenwürfel mit 1 mm Kantenlänge aus, befinden sich bei diesem nur ca. 10^{-4} % der Atome an der Oberfläche, während bei einem Eisenwürfel mit ungefähr 3,9 nm Kantenlänge (16 Atome) bereits mehr als 33 % der Teilchen an der Oberfläche platziert sind (s. Abb. 3).^[18] Da die Atome an der Oberfläche keine vollständige Koordinationssphäre mehr aufweisen, ist ihr Verhalten im Vergleich zu den Volumenatomen, was in diesem Fall die Atome im Inneren des Würfels bezeichnet, merklich verändert. Die Verkleinerung eines Partikels führt somit über die Erhöhung des Anteils an Oberflächenatomen zu einer Veränderung der Gesamteigenschaften des Teilchens.^[19]

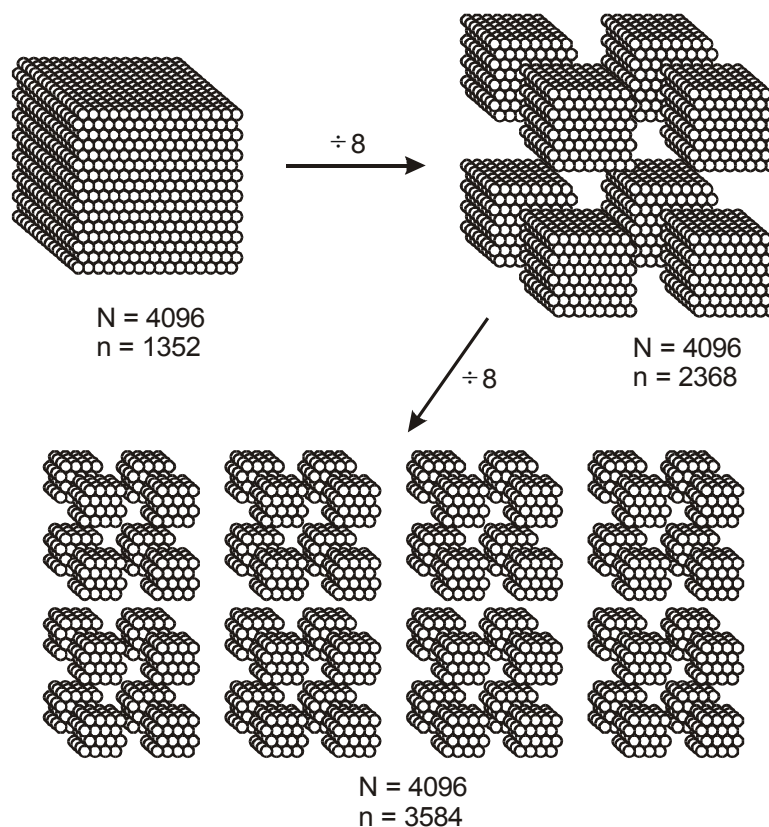


Abb. 3: Veränderung des Verhältnisses von Oberflächenatomen zur Gesamtanzahl der Teilchen in einem Würfel bei jeweiliger Halbierung der Kantenlänge; N = Gesamtanzahl der Atome, n = Anzahl der Oberflächenatome^[18]

Eine weitere Möglichkeit, diese Frage zu beantworten, besteht darin, sich die Entwicklung der im Festkörper vorliegenden Bandstrukturen, ausgehend von den Energieniveaus eines einzelnen Atoms, zu veranschaulichen (s. Abb. 4).^[20-23] Jedes zusätzliche Atom führt dabei zu einem neuen Energieniveau, bis schließlich Valenz- und Leitungsband vollständig entwickelt sind. Es wird deutlich, dass die Bandstrukturen erst bei einer großen Anzahl von Atomen (im Idealfall ∞) vollständig ausgebildet sind, während im Übergangsbereich vom Atom zum Festkörper noch diskrete Energieniveaus vorliegen. Bei sehr kleinen Partikeln erstrecken sich diese diskreten Energieniveaus molekülähnlich über das gesamte „Band“, während bei „größeren“ Nanokristallen (bis zu mehrere tausend Atome) nur noch im Grenzbereich der Bänder, also bei hohen bzw. niedrigen Energien, diskrete Energieniveaus zu finden sind.^[24] Diese Entwicklung der Bandstrukturen im Nanometerbereich kann z.B. dahingehend genutzt werden, die Bandlücke eines Halbleiters gezielt zu steuern. Der HOMO-LUMO-Abstand, also die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband, nimmt dabei für kleinere Partikel zu, so dass eine Vergrößerung der Bandlücke auftritt.^[25]

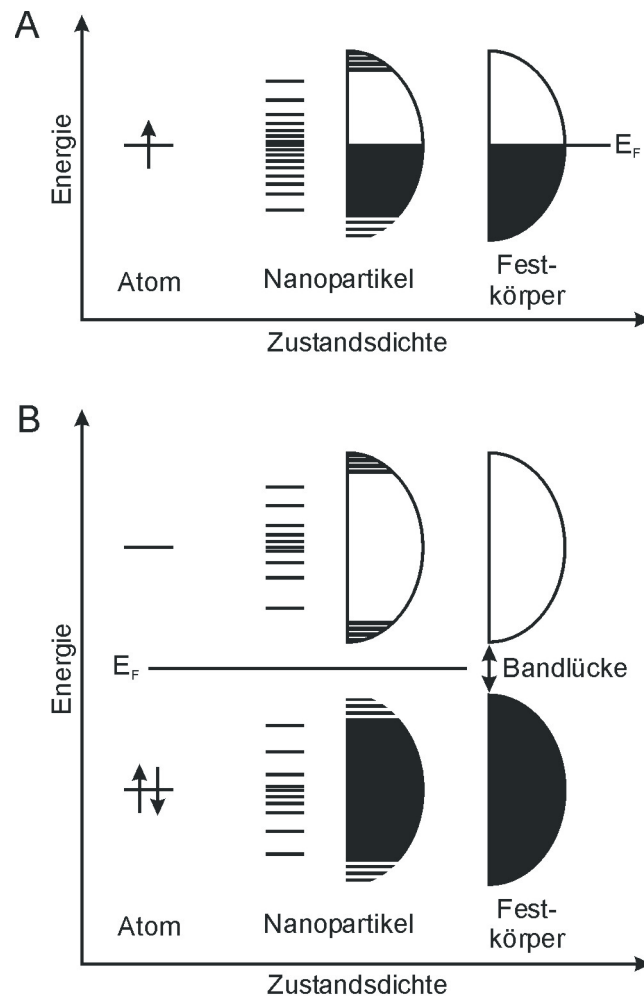


Abb. 4: Entwicklung der Zustandsdichten für ein Metall (A) und einen Halbleiter (B) in Abhängigkeit von der Partikelgröße; E_F = Fermi-Energie^[20,23]

Die dritte Ursache für die Veränderung der physikalischen Eigenschaften ist in der Verkleinerung der Partikeldimensionen selbst zu sehen. Typische elektronische Kenngrößen im Festkörper haben häufig eine Reichweite, die im Nanometerbereich liegt. So beträgt beispielsweise die mittlere freie Weglänge eines Elektrons in Gold ca. 20 nm,^[26] der Radius eines Excitons (wasserstoffähnlicher Zustand von Elektron und positivem Loch in einem Halbleiter) in Cadmiumsulfid 2,5 nm.^[19] Liegt der Durchmesser eines Teilchens in diesem Größenbereich, erfahren die Ladungsträger eine Veränderung ihrer elektronischen Zustände, die Elektronen „spüren“ die räumliche Begrenzung aufgrund der Partikelgröße. Dieses Verhalten lässt sich theoretisch über ein „Teilchen im Kasten“-Modell verstehen, wobei die Größe des Kastens über die Ausmaße des Nanopartikels bestimmt wird.^[27]

Die Veränderungen der elektronischen Zustände ausgehend vom Festkörper beginnen dabei bereits in dünnen Schichten und setzen sich über Quantendrähte bis hin zu den Nanopartikeln fort (s. Abb. 5). Dabei sind die Ladungsträger zuerst noch in zwei, dann in einer und schließlich in keiner Raumrichtung mehr frei beweglich.^[28]

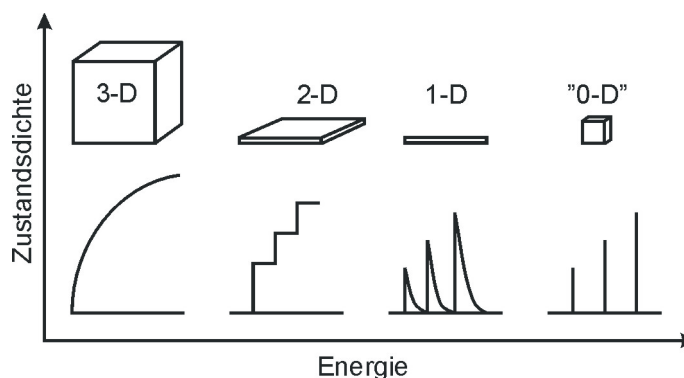


Abb. 5: Idealisierte Darstellung der Zustandsdichten in einem Halbleiter als Funktion der Dimensionalität^[20]

In einem realen System ist es nicht möglich, den Einfluss der Oberflächenatome auf die Nanopartikeleigenschaften von der Entwicklung der Bandstruktur oder der Veränderung der physikalischen Merkmale durch Miniaturisierung zu trennen. Alle drei Effekte spielen sich im gleichen Größenbereich ab und beeinflussen die Eigenschaften der Teilchen massiv. Da die Partikelgröße mit diesen Effekten unmittelbar zusammenhängt, ist die Größe und somit die Anzahl der Atome das wichtigste Kriterium bei der Synthese der Teilchen.

3.2 Goldnanopartikel

3.2.1 Synthese von Goldnanopartikeln

Die Darstellung von Gold in seiner kolloidalen Form wird bereits seit den Anfangstagen der modernen Chemie verfolgt, jedoch ohne dass damals bekannt gewesen wäre, um welche Substanzform es sich handelt. So wurde in der Mitte des 16. Jahrhunderts die Herstellung rubinroter Gläser von A. CASSIUS beschrieben, deren Färbung auf feinverteilte Goldkolloide zurückzuführen ist (CASSIUSSCHER Goldpurpur). Um 1570 gelang PARACELUSUS die Darstellung von Goldnanopartikeln in Flüssigkeiten, was von ihm als *aurum potabile* (trinkbares Gold) bezeichnet wurde. RICHTER erkannte schon 1802, dass es

sich beim Goldpurpur um kleine Goldpartikel handelt, die ihre Farbe in Abhängigkeit von der Größe ändern.^[5]

Heute stehen eine Reihe verschiedener Synthesewege zur Verfügung, um Goldkolloide unterschiedlicher Größe darzustellen. Die meisten dieser Synthesen werden im wässrigen Medium durchgeführt, wo durch Reduktion von Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4) die Bildung der Kolloide erreicht wird.^[29] Diese werden dann z.B. als Marker in der Elektronenmikroskopie verwendet. Je nach eingesetztem Reduktionsmittel und Reaktionsführung unterscheidet sich die Größe der dabei gebildeten Goldteilchen erheblich. Gebräuchliche Reduktionsmittel sind z.B. Natriumcitrat (typische Größe der gebildeten Goldkolloide 12 - 64 nm), Ascorbinsäure (12 nm), weißer Phosphor (5 - 12 nm) oder Thiocyanat (2,6 nm).

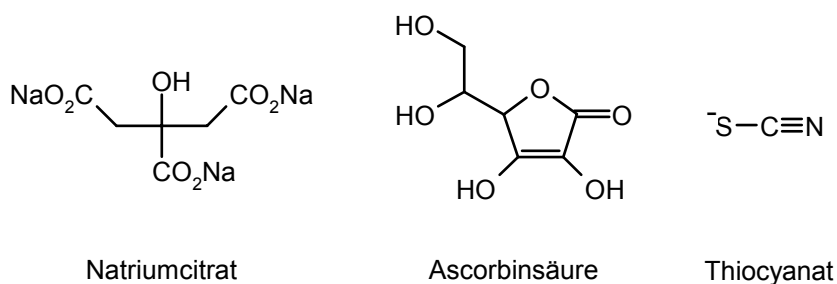


Abb. 6: Unterschiedliche Reduktionsmittel zur Darstellung von Goldkolloiden im wässrigen Medium

Die Reduktionsmittel wirken dabei bis zu einem gewissen Grad stabilisierend auf die gebildeten Goldnanopartikel, indem sie auf der Oberfläche der Kolloide adsorbieren und somit eine Agglomeration in verdünnten Lösungen verhindern. Ein entscheidender Nachteil hingegen ist, dass die Kolloide nicht in konzentrierter Form oder gar als Feststoff isoliert werden können, da aufgrund der relativ schwachen Stabilisierung der Versuch einer Aufkonzentrierung meist zur Agglomeration der Partikel führt.

Eine neuere Methode zur Synthese von Goldnanopartikeln, bei der die Teilchen in fester Form isoliert werden können, stellt die *in situ*-Modifizierung mit Phosphinen oder Thiolen dar. Die so dargestellten Partikel sind aufgrund ihrer höheren Stabilität besser handhabbar und bieten somit ein wesentlich breiteres Anwendungsspektrum. Bekannt geworden sind die 1981 von SCHMID et al. synthetisierten triphenylphosphinstabilisierten Goldcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$.^[30-32] Diese werden durch Reduktion eines Goldsalzes mit Diboran in

Gegenwart von Triphenylphosphin in Benzol dargestellt. Aufgrund ihrer definierten Struktur eignen sie sich sehr gut zur Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften.^[33-35] So konnte an ihnen z.B. gezeigt werden, dass bereits bei dieser geringen Atomanzahl metallische Elektronen vorhanden sind.^[31]

Nachdem BRUST et al. die *in situ*-Modifizierung von Goldnanopartikeln mit Thiolen durchführen konnten,^[36,37] sind diese zum Gegenstand intensiver Forschung geworden.^[38-40] Dieses liegt zum einen an der im Vergleich zu den phosphinfunktionalisierten Goldteilchen nochmals erhöhten Stabilität, was z.B. daran zu erkennen ist, dass die Zugabe von Thiolen zu phosphinstabilisierten Goldnanopartikeln zum quantitativen Austausch der organischen Hülle führt.^[41,42] Zum anderen ist der einfache Syntheseweg mit einer Vielzahl an Variationsmöglichkeiten ein entscheidender Vorteil.

Die Darstellung der Goldnanopartikel nach BRUST et al. wird üblicherweise in einem Wasser/Toluol-Zweiphasensystem durch Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mit Natriumborhydrid erreicht (s. Abb. 7). Die Synthese umfasst dabei mehrere Schritte, wobei zuerst die Tetrachlorogoldsäure mit einem Phasentransferkatalysator (meist Tetraoctylammoniumbromid) in die organische Phase überführt wird. Die anschließende Zugabe des Thiols führt bereits zu einer teilweisen Reduktion der Gold(III)-Verbindung. Bei einem dreifachen molaren Überschuss der Schwefelverbindung wird dabei das korrespondierende Disulfid und ein Gold(I)-Thiol-Polymer gebildet. Abschließend wird eine wässrige Lösung des Reduktionsmittels zugegeben, was zur sofortigen Bildung der thiolstabilisierten Goldnanopartikel führt.

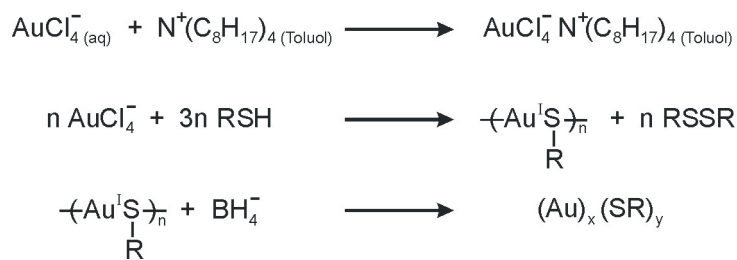


Abb. 7: Darstellung von thiolstabilisierten Goldnanopartikeln in einem Zweiphasensystem nach der Methode von BRUST et al.^[36]

Die Vielzahl an Variationsmöglichkeiten bei dieser Synthese zeigt sich unter anderem darin, dass die Größe der gebildeten Goldnanopartikel über die Menge und die Zugabegeschwindigkeit des Reduktionsmittels, die Temperatur und, was den bedeutendsten Einfluss hat, über das Gold-Thiol-Verhältnis gesteuert werden kann.^[43-45] Dabei können Partikelgrößen im Bereich von 1 - 20 nm eingestellt werden. Auch findet ein breites Spektrum an unterschiedlichen Thiolen Verwendung (s. Abb. 8), wobei das entscheidende Kriterium für ihre Verwendbarkeit die Stabilität gegenüber dem Reduktionsmittel ist.

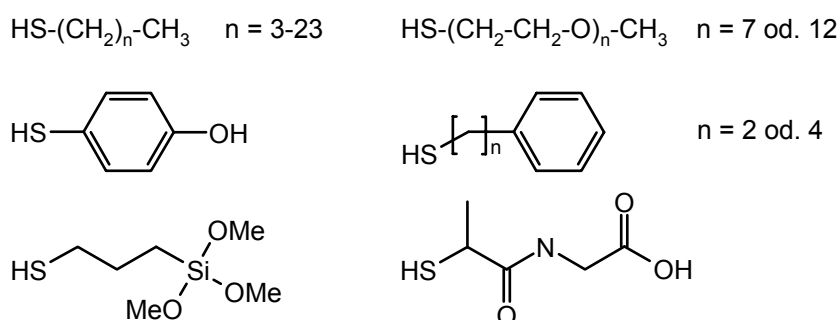


Abb. 8: Bei der Synthese von Goldnanopartikeln verwendete Thiole^[40]

Bei Verwendung funktionalisierter Thiole ist eine Einphasensynthese in polaren Lösungsmitteln möglich, wodurch auf den Einsatz eines Phasentransferkatalysators verzichtet werden kann.^[37,46] Bei aliphatischen Thiolen gelingt die Synthese in einem Einphasensystem unter Verwendung von Natriumtriethylborhydrid als Reduktionsmittel in THF.^[47,48] Weiterhin kann das Thiol bei der Darstellung der Goldnanopartikel durch Disulfide ersetzt werden, die ebenfalls stabilisierend wirken.^[49] Dieses erlaubt bei Verwendung von unsymmetrisch funktionalisierten Disulfiden das kontrollierte „Mischen“ von funktionellen Gruppen in der organischen Hülle, wohingegen bei Mischungen von unterschiedlichen Thiolen häufig ein Thiol bevorzugt an das Gold angebunden wird.^[50]

3.2.2 Physikalische Eigenschaften von Goldnanopartikeln

Physikalische Eigenschaften des Goldkerns

Wie in Kap. 3.1 (S. 5 ff) ausgeführt, ist die Größe von Nanopartikeln der bestimmende Faktor für ihre physikalischen Eigenschaften. Nach der Methode von BRUST et al. können Goldteilchen mit einem Durchmesser von unter 2 nm dargestellt werden,^{*} wobei die Untersuchung der erhaltenen Nanopartikel mittels LDI-MS (*Laser Desorption/Ionization Mass Spectroscopy*) zeigt, dass bevorzugt Goldkerne mit einer Masse von etwa 15, 22 und 29 kDa (1 Da = 0,99977 u) gebildet werden, was ungefähr 70, 110 bzw. 140 Goldatomen entspricht.^[38,51,52] Durch gröÙenselektive Fällung gelingt die Isolierung der einzelnen Massenfraktionen, was eine detaillierte Untersuchung der gebildeten Partikel erlaubt. Der Durchmesser der Teilchen kann dabei mittels XRD (Röntgenbeugung) bestimmt werden und ergibt sich für die einzelnen Massenfraktionen jeweils zu 1,3, 1,5 bzw. 1,7 nm.^[53]

Mittels XRD ist ebenfalls eine Bestimmung der Kristallstruktur und der Morphologie der Nanopartikel möglich, wobei eine gewisse Unsicherheit in der Deutung der experimentellen Ergebnisse bleibt. So scheint eine kubisch-dichteste Kugelpackung der Goldatome wie im Festkörper bei Vorliegen von gekappten Okta- bzw. Dekaedern als Strukturmotiv am wahrscheinlichsten zu sein (s. Abb. 9),^[54,55] allerdings ist auch eine kubisch-innenzentrierte Packung oder eine Anordnung mit noch geringerer Symmetrie denkbar.^[52,56]

Die Größe des Goldkerns kann neben XRD und LDI-MS ebenfalls mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie), AFM (Rasterkraftmikroskopie), STM (Rastertunnelmikroskopie) und SAXS (Röntgenkleinwinkelstreuung) untersucht werden, wobei im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung der jeweiligen Durchmesser erhalten wird.^[39,40]

* Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Goldnanopartikel haben einen Durchmesser kleiner als 2 nm (s. Kap. 4.2.1, S. 52 ff), weswegen hier nur Teilchen dieser Größe behandelt werden sollen.

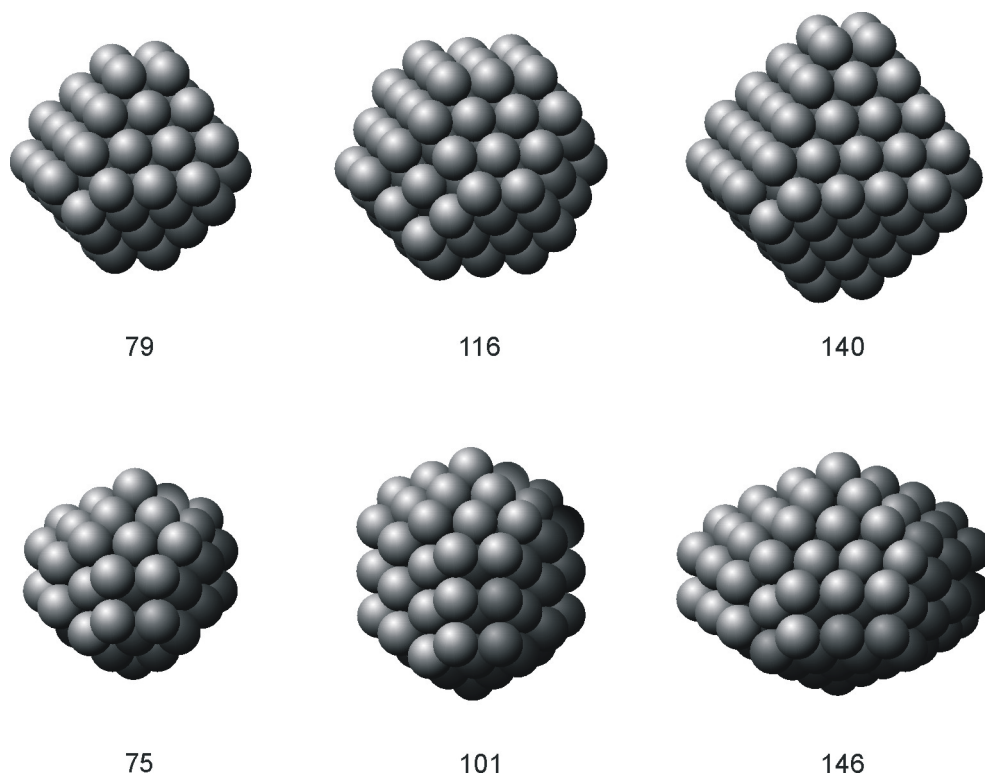


Abb. 9: Darstellung von verschiedenen Goldnanopartikeln mit kubisch-dichtester Kugelpackung und Massen von ca. 15, 22 und 29 kDa. In der oberen Serie liegen gekappte Oktaeder, in der unteren Serie gekappte Dekaeder vor. Unter den Clustern ist jeweils die Atomanzahl gegeben.*

Die optischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln lassen sich auf einfachem Wege mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmen. Größere Kolloide zeigen dabei die typische Oberflächenplasmonenbande bei ca. 520 nm, die auf kollektive Schwingungen des Elektronengases zurückzuführen ist und bei einer Verkleinerung der Partikel an Intensität verliert. Bei einem Durchmesser von 2 nm ist nur noch eine minimale Absorption bei dieser Wellenlänge zu finden (s. Abb. 10). Teilchen mit einem geringeren Durchmesser weisen in diesem Bereich eine völlig strukturlose Absorption auf,^[26] zeigen dafür aber Effekte, die auf einen Übergang zum molekülähnlichen Verhalten hinweisen.^[53] Ein Goldcluster mit einer Masse von 8 kDa, was einem Durchmesser von 1,1 nm bzw. ca. 40 Goldatomen entspricht, zeigt neben der strukturlosen Absorption über einen breiten Wellenlängenbereich z.B. ganz deutlich eine relativ scharfe Absorption bei ca. 610 nm.

* Bei den abgebildeten Nanopartikeln ist zu beachten, dass es sich hier um idealisierte, durch Modellrechnungen erhaltene Strukturen handelt. Schon allein dadurch, dass die einzelnen Massenfraktionen nicht monodispers vorliegen, ist eine Vielzahl an abweichenden Strukturen gegeben. Trotzdem vermittelt Abb. 9 einen guten Eindruck von dem Aufbau der Goldcluster in diesem Größenbereich.

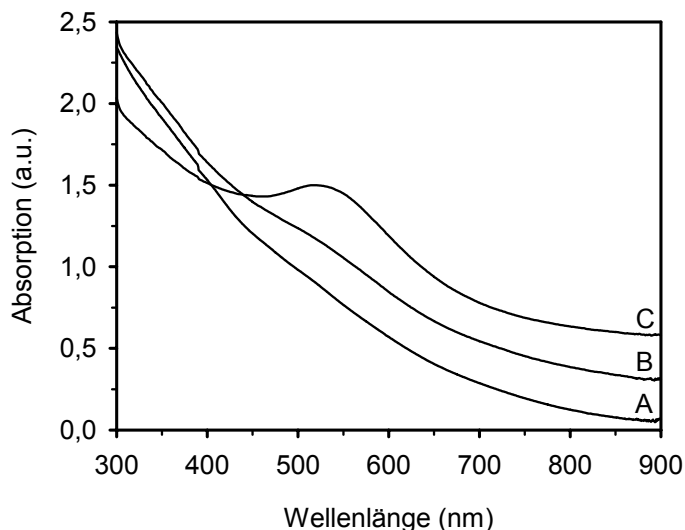


Abb. 10: UV/Vis-Spektren von nicht größenfraktionierten Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von A) < 2 nm, B) ≈ 2 nm und C) $\approx 2,5$ nm. Die Spektren wurden bei 520 nm auf eine Absorption von 1 normiert und anschließend voneinander abgesetzt.

Diese Veränderungen in der elektronischen Struktur der Goldnanopartikel wirken sich auch auf das Lumineszenzverhalten aus. So werden für kleine Goldteilchen zwischen 1,7 und 0,9 nm Durchmesser im nahen infraroten bzw. im sichtbaren Spektralbereich Emissionen mit einer Quantenausbeute von $4,4 \cdot 10^{-5}$ bis $3,5 \cdot 10^{-3}$ beobachtet.^[57-59] Die Lumineszenzquantenausbeute von dünnen Goldfilmen liegt im Vergleich dazu nur bei ca. 10^{-10} , ist also um den Faktor 10^{-7} geringer.

Auch das Verhalten der Goldnanopartikel bei Einwirken eines äußeren Potentials ist durch den Übergang zum molekülähnlichen Verhalten gekennzeichnet. So wirken die Goldteilchen bei Anliegen einer äußeren Spannung als Kondensatoren mit Kapazitäten im Attofaradbereich. Das Laden dieser Kondensatoren erfolgt dabei stufenweise, wie mittels CV (Cyclovoltammetrie)- bzw. DPV (Differenzielle Pulsvoltammetrie)-Messungen gezeigt werden kann.^[60-63] Ein hexylthiolstabilisiertes Goldteilchen mit ca. 140 Goldatomen kann z.B. definiert bis auf eine fünffach positive bzw. dreifach negative Ladung gebracht werden, ohne dass die Stabilität dadurch beeinflusst würde. Alle dazwischenliegenden „Oxidationsstufen“ sind ebenfalls durch die äußere Spannung einstellbar.

Die Eigenschaften und das Verhalten des Goldkerns können vollständig mit Hilfe der veränderten elektronischen Struktur, die durch die Miniaturisierung hervorgerufen wird, verstanden werden. Dabei wird mit abnehmender Größe ein zunehmender Übergang zum molekülähnlichen Verhalten beobachtet.

Physikalische Eigenschaften der Hülle

Die soeben beschriebenen Eigenschaften des Goldkerns sind zu einem geringen Teil auch auf die Thiolstabilisierung zurückzuführen, da diese, gerade bei kleinen Goldnanopartikeln, einen intrinsischen Einfluss auf das Verhalten des Kerns hat. So konnte z.B. an einem hypothetischen Goldcluster bestehend aus 13 Atomen mittels Modellrechnungen gezeigt werden, dass die Anbindung von Thiophenol bzw. Methylthiol zu einer Verschiebung der elektronischen Zustände des Clusters führt.^[64]

Den größten Einfluss übt dabei sicherlich die Gold-Schwefel-Bindung selbst aus, wohingegen die Art des organischen Rests am Schwefel nur eine untergeordnete Rolle spielt. Insbesondere die Polarität und daraus folgend die Natur dieser Bindung ist für den Einfluss auf die Kerneigenschaften von Bedeutung. Betrachtet man die PAULING-Elektro negativitäten von Gold und Schwefel ($\chi_{\text{Au}} \approx 2,4$; $\chi_{\text{S}} \approx 2,5$),^[65] muss von einer überwiegend kovalenten Bindung ausgegangen werden. Diese Annahme wird durch Berechnungen an Goldnanopartikeln, die aus 38 Goldatomen und 24 Methylthiolmolekülen aufgebaut sind, bestätigt. Bei diesen hypothetischen $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ -Nanokristallen werden insgesamt nur zwei Elektronen von den äußeren Goldatomen auf die Schwefelatome übertragen.^[66] Gestützt werden diese Ergebnisse durch XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)-Untersuchungen, die ebenfalls eine nur teilweise Oxidation der Goldatome und einen kovalenten Charakter der Gold-Schwefel-Bindung zeigen.^[67]

Die große Stabilität thioolfunktionalisierter Goldnanopartikel sowohl im Feststoff als auch in konzentrierter Lösung erlaubt die Untersuchung der organischen Hülle mit klassischen Methoden wie z.B. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR-Spektroskopie, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) und TGA (Thermogravimetrische Analyse).^[68-72] Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass diese Materialien als dreidimensionales Analogon zu SAMs (*Self Assembled Monolayers*) auf planaren Goldsubstraten^[73-76] angesehen werden können. So liegt in beiden Fällen bevorzugt eine gestreckte Konformation der Alkylkette mit teilkristallinen Bereichen vor. Die Schmelzpunkte variieren dabei je nach Kettenlänge, sind aber für den zwei- bzw. dreidimensionalen Fall jeweils bis auf ± 2 K identisch.^[77] Die Schmelztemperatur beträgt im Fall von Octadecylthiol beispielsweise 51 °C auf Goldnanopartikeln bzw. $53,3 \pm 2,4$ °C auf planaren Substraten. Auch für die Anbindung des Thiols an das Gold wird mittels XPS-Messungen in beiden Fällen ein identisches Verhalten gefunden.^[67]

Der größte Unterschied zwischen zwei- und dreidimensionalen SAMs liegt sicherlich in der Form des Substrates selbst begründet. So steht den einzelnen Methylengruppen in der Alkylkette umso mehr Raum zur Verfügung je weiter sie von der Oberfläche der Nanopartikel entfernt sind, während bei planaren Substraten das jedem einzelnen Methylensegment zur Verfügung stehende Volumen konstant bleibt. Dieses führt dazu, dass die Ketten auf Goldnanopartikeln mehr Möglichkeiten einer ungeordneten Ausrichtung, wie sie z.B. durch das Abknicken einzelner Kettenglieder (*gauche*-Defekte) hervorgerufen wird, besitzen. Die Facettierung der Partikel (s. Abb. 9, S. 12) erlaubt außerdem nicht die Ausbildung von SAMs, die das gesamte Teilchen wie eine geschlossene Hülle umgeben. Stattdessen lagern sich die Alkylketten auf den jeweiligen Kristallflächen zu Bündeln zusammen. Die Ausdehnung der einzelnen SAM-Domänen wird somit hauptsächlich durch die Größe der Partikel bestimmt und erreicht gerade bei kleinen Teilchen bei weitem nicht die Ausdehnung von SAMs auf planaren Substraten.

Die Oberflächen unterscheiden sich voneinander zudem erheblich in ihrer Belegung. Bei planaren Goldsubstraten bindet beispielsweise auf der Au(111)-Ebene jeweils ein Thiolmolekül an drei Goldatome, die Belegung liegt somit bei 33 %.^[76] Bei kleinen Goldnanopartikeln kann dieser Wert durchaus das Doppelte betragen, nähert sich aber bei einer Vergrößerung der Teilchen wieder der Belegung für planare Substrate an (s. Tab. 1). Dieses Verhalten ist damit zu erklären, dass sich bei kleinen Partikeln ein Großteil der Oberflächenatome auf Ecken- und Kantenplätzen befindet, wodurch offensichtlich deutlich mehr Thiolmoleküle angebunden werden können.

Tab. 1: Veränderung der Oberfläche idealisierter Goldnanopartikel^{a)} in Abhängigkeit von der Größe^[44]

Anzahl Goldatome	Anzahl Oberflächenatome/Anteil (%)	Anzahl Thiolmoleküle/Belegung (%)	organischer Anteil (%) ^{b)}
79	60/76	38/63	33,0
116	78/67	53/68	31,8
140	96/69	53/55	27,9
201	128/64	71/55	26,5
2951	876/30	371/42	11,4

^{a)} mit gekappter Oktaederstruktur; ^{b)} bei Stabilisierung mit Dodecylthiol

Eine Vergrößerung der Teilchen geht dann aufgrund des Wachstums der Kristallflächen mit einer Verringerung des Anteils von Atomen auf Ecken- und Kantenplätzen einher, was zu einer Annäherung an die Zustände bei planaren Substraten führt.

Die Hülle von thiolstabilisierten Goldnanopartikeln weist deutliche Ähnlichkeiten zu SAMs auf planaren Goldsubstraten auf. Unterschiede lassen sich anhand der Ausdehnung der SAM-Domänen und der Belegung mit Thiolmolekülen festmachen und sind hauptsächlich auf die Substratform zurückzuführen.

3.2.3 Oberflächenmodifizierung von Goldnanopartikeln

Funktionelle Gruppen in der Hülle von Goldnanopartikeln sind aus verschiedenen Gründen von besonderem Interesse. So erlauben sie nicht nur eine Einstellung der Polarität und damit der Löslichkeit der Partikel, sondern sind auch eine Voraussetzung für die Darstellung von Katalysator- und Sensorsystemen aus diesen Materialien.^[78] Sie sind ebenfalls wichtig im Hinblick auf eine kontrollierte zwei- bzw. dreidimensionale Anordnung der Teilchen. Ein vielversprechendes Teilgebiet bilden polyheterofunktionalisierte Nanopartikel, die unterschiedliche Funktionalitäten in der Hülle aufweisen.^[79]

Zur Erzeugung der funktionellen Gruppen stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung: zum einen die *in situ*-Funktionalisierung während der Synthese der Goldnanopartikel, zum anderen die Oberflächenmodifizierung über Platzwechselforgänge mit ω -funktionalisierten Thiolen, die an aufgereinigten Teilchen durchgeführt wird. Ferner gibt es die Möglichkeit von Kupplungsreaktionen, die sich einer einfachen Funktionalität in der Hülle bedienen, um die gewünschte Gruppierung zu synthetisieren.^[80] Diese drei Methoden mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen und den daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Oberflächenmodifizierung durch in situ-Funktionalisierung

Bei der Synthese von Goldnanopartikeln nach der BRUST-Methode können, wie in Kap. 3.2.1 (S. 10 f) bereits kurz erwähnt, anstelle von aliphatischen oder aromatischen Thiolen auch funktionalisierte Verbindungen eingesetzt werden. Dabei finden nicht nur relativ einfach substituierte Thiole (s. Abb. 8, S. 11), sondern auch komplexere Systeme Anwendung (s. Abb. 11).

Funktionalisierte Thiole sind für diese Art der Oberflächenmodifizierung geeignet, solange die Stabilität der verschiedenen Funktionalitäten unter den Synthesebedingungen hauptsächlich gegenüber dem eingesetzten Reduktionsmittel gegeben ist. Die voluminösen und/oder polaren funktionellen Gruppen können allerdings zu einer Veränderung der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung der Goldnanopartikel und zu Problemen bei der Aufreinigung bzw. der weiteren Handhabung führen.^[69,81] Aus diesem Grund werden häufig Gemische aus aliphatischen oder aromatischen und funktionalisierten Thiolen eingesetzt, was zu einer Erniedrigung der Konzentration an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche führt.

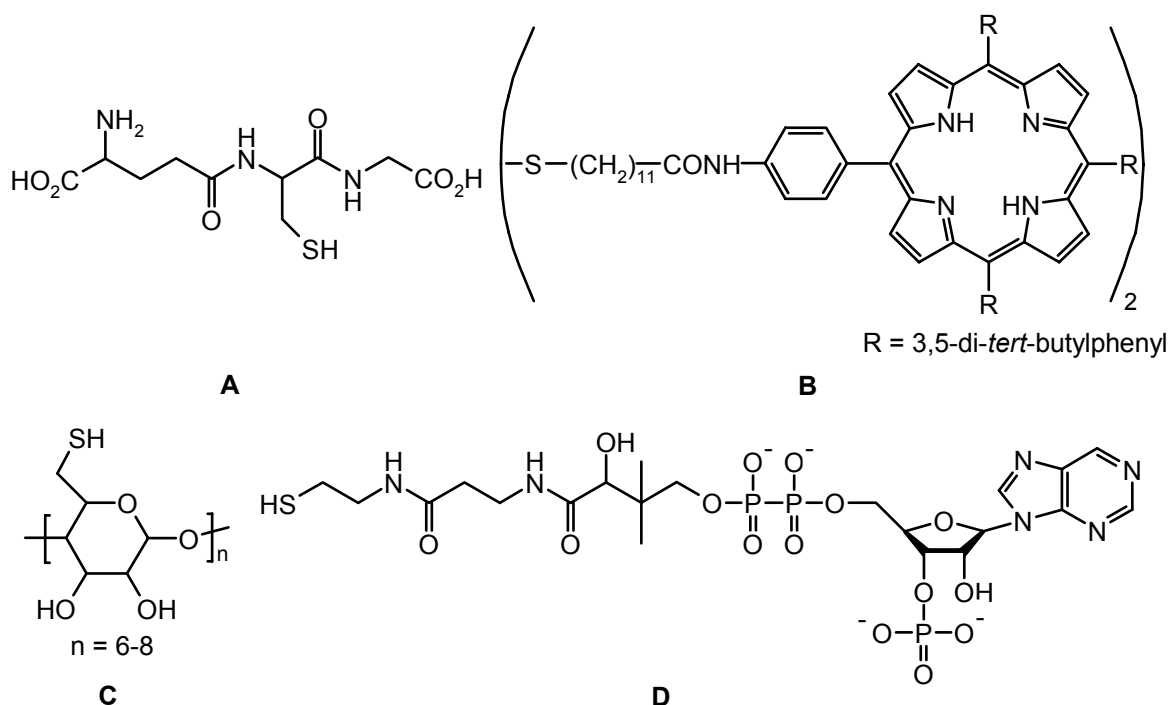


Abb. 11: Bei der *in situ*-Funktionalisierung von Goldnanopartikeln verwendete Thiole: Glutathion (A),^[59] ein Porphyrindisulfid (B),^[82] ein Cyclodextrinderivat (C)^[83,84] und Coenzym A (D)^[46]

Die Vorteile dieser Methode liegen zum einen darin, dass keine zusätzlichen Synthese- und Reinigungsschritte nötig werden, um die Oberfläche zu funktionalisieren, zum anderen ist eine vollständige Ausstattung der Hülle mit funktionellen Gruppen für den Fall möglich, dass keine Thiolgemische Verwendung finden. Ein entscheidender Nachteil ist sicherlich die Instabilität vieler Thiolen unter den Synthesebedingungen und der mögliche Einfluss auf die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung.

Oberflächenmodifizierung über Platzwechselfvorgänge

Platzwechselfvorgänge bieten die Möglichkeit, auch Thiole, die für die *in situ*-Funktionalisierung nicht geeignet sind, auf der Oberfläche von Goldnanopartikeln zu immobilisieren. Dabei werden die Eigenschaften des Goldkerns nicht verändert. Der Austausch findet bevorzugt an den Ecken und Kanten der Partikel statt, ist jedoch relativ langsam auf den Kristallflächen.^[85] So gelingt es auch bei einem großen molaren Überschuss an freiem Thiol nicht, die Oberfläche vollständig neu zu funktionalisieren. Wird der Goldkern durch Anlegen eines äußeren Potentials positiv aufgeladen, kann die Geschwindigkeit des Austausches zwar gesteigert werden, allerdings ohne einen höheren Umsatz zu erreichen.^[86]

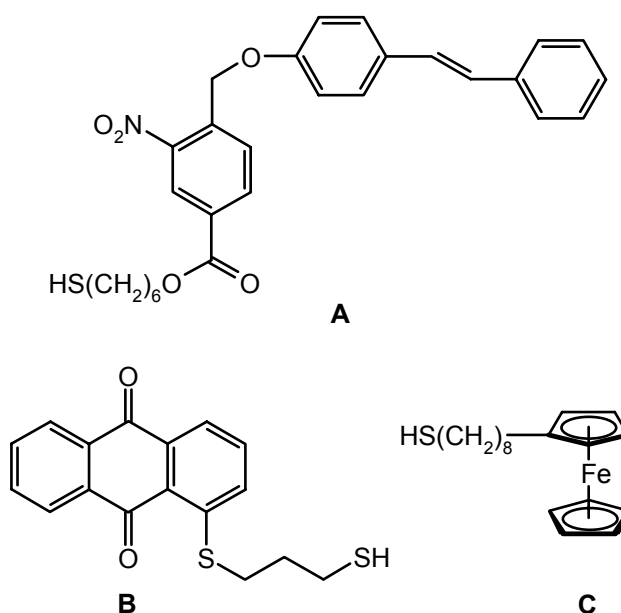


Abb. 12: Bei Platzwechselfvorgängen verwendete Thiole: ein Stilben- (A),^[87] ein Anthrachinon- (B)^[88] und ein Ferrocenderivat (C)^[89,90]

Die Methode zeichnet sich dadurch aus, dass auf diesem Weg auch Thiole mit funktionellen Gruppen, die unter den Synthesebedingungen der *in situ*-Funktionalisierung nicht stabil sind oder die einen zu starken Einfluss auf die Teilchengröße oder Teilchengrößenverteilung ausüben, zur Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel eingesetzt werden können. Dabei ist über die Menge des zugesetzten freien Thiols der Grad des Austausches leicht zu steuern. Als Nachteil sind die zusätzlichen Synthese- und Reinigungsschritte zu nennen, die diese Art der Funktionalisierung relativ aufwendig machen.

Oberflächenmodifizierung durch Kupplungsreaktionen

Alkohol-, Amin- oder Säuregruppen auf Goldnanopartikeln können durch Veresterungs- oder Amidierungsreaktionen, die über aktivierte Zwischenstufen verlaufen, zu einer Vielzahl an unterschiedlichen Gruppen umgesetzt werden.^[80] Der Vorzug dieser Methode ist, dass die gewünschten Funktionalitäten erst auf der Oberfläche der Goldnanopartikel erzeugt werden. Dieses bedeutet, dass die Synthese von ω -funktionalisierten Thiolen, die aus der Schützung der Thiolgruppe, der Erzeugung der funktionellen Gruppe und anschließender Entschützung besteht, überflüssig wird.

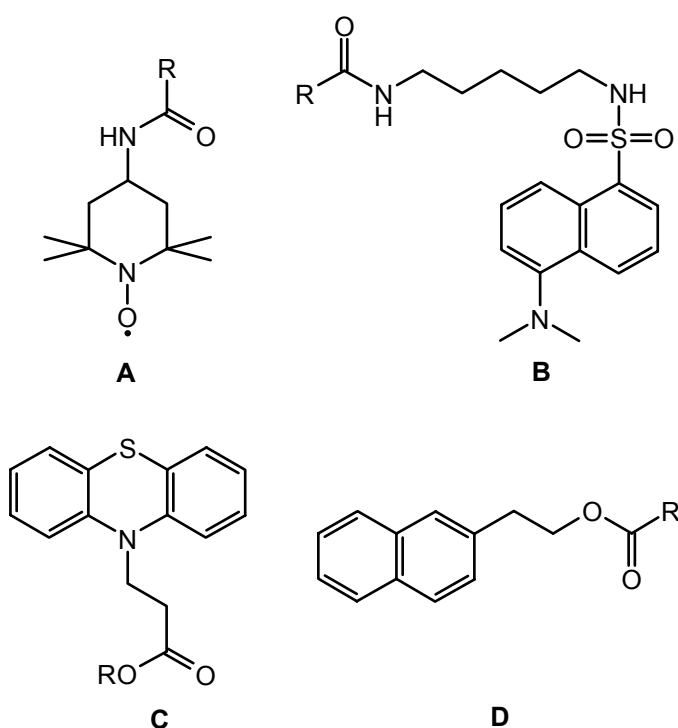


Abb. 13: Durch Kupplungsreaktionen erzeugte funktionelle Gruppen auf der Oberfläche von Goldnanopartikeln: Derivate von TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl) (**A**),^[80] Dansylamid (**B**),^[91] Phenothiazin (**C**) und Naphthalin (**D**),^[80] R = Alkylthiol

Ein Nachteil ist die unvollständige Umsetzung bei dieser Art der Oberflächenmodifizierung, so dass im Produkt häufig noch „Eduktfunktionalitäten“ zu finden sind, die sich störend bei der weiteren Verwendung auswirken können. Auch ist die Synthese von „einfach“ funktionalisierten Goldnanopartikeln nicht so gut zu handhaben wie die Darstellung von alkythiolstabilisierten Teilchen. Die Oberflächenmodifizierung von Goldnanopartikeln durch Kupplungsreaktionen spielt bisher eine eher untergeordnete

Rolle, was darauf zurückzuführen ist, dass praktisch alle funktionellen Gruppen auch über die beiden vorgenannten Methoden auf der Oberfläche immobilisiert werden können.

3.3 CdSe-Nanopartikel

3.3.1 Synthese von CdSe-Nanopartikeln

Cadmiumselenid gehört zur Gruppe der II-VI-Halbleiter, die die Verbindungen aus den Metallen der zweiten Nebengruppe mit Zink, Cadmium und Quecksilber und den Elementen der sechsten Hauptgruppe von Sauerstoff bis Tellur umfasst. Seit den ersten Arbeiten auf dem Gebiet der II-VI-Halbleiternanopartikelsynthese^[92-94] sind eine Reihe von unterschiedlichen Darstellungsmöglichkeiten für diese Klasse von Materialien entwickelt worden, wobei nahezu alle möglichen II-VI-Halbleiter in nanoskaliger Form synthetisiert werden konnten.^[95] Für CdSe-Nanopartikel selbst sind ebenfalls eine Vielzahl an unterschiedlichen Darstellungsmöglichkeiten bekannt, die sich in der Qualität* der erzeugten Halbleiterteilchen, aber auch in der Art der Oberflächenpassivierung unterscheiden. Da diese beiden Aspekte einen entscheidenden Einfluss auf die Gesamteigenschaften des Teilchens haben, ist für das Verhalten der Partikel folglich auch die verwendete Synthesemethode maßgebend. Viele Messungen an Teilchen, die nach unterschiedlichen Methoden dargestellt wurden, können z.B. nicht ohne weiteres untereinander verglichen werden, obwohl der Nanopartikelkern identisch ist.

Ein wichtiges Teilgebiet bei der Synthese von Halbleiternanopartikeln sind die „perfekten“ Cluster, die aufgrund ihrer Größe im Übergangsbereich zwischen molekularen Strukturen und Nanopartikeln anzusiedeln sind.^[96] Die Cluster können im Allgemeinen durch einfaches Mischen geeigneter Edukte, wie z.B. einem Cd-Salz, Selenpulver und einem selen- oder schwefelhaltigen Liganden, in einem Lösungsmittel dargestellt werden.^[97] Typische Vertreter dieser Cluster sind u.a. $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh})_{16}]^{4-}$ und $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$, von CdS-Clustern** sind aber auch Vertreter mit hydrophilen

* Die „Qualität von Nanopartikeln“ ist kein fest definierter Begriff und kann sich demzufolge auf so unterschiedliche Dinge wie Kristallinität, Enge der Größenverteilung, Güte der Oberflächenmodifizierung oder die Stabilität der Teilchen beziehen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Begriff im Zusammenhang mit CdSe-Nanopartikeln in erster Linie in Bezug auf die Güte der Oberflächenmodifizierung und die Stabilität der Teilchen verwendet.

** Aufgrund der großen Ähnlichkeit in der Synthese und der Struktur wird auch auf Beispiele aus dem Bereich der CdS- und CdTe-Partikel zurückgegriffen.

Liganden wie $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}]$ und $[\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}]$ bekannt, die dreidimensionale Überstrukturen aufbauen können.^[98,99] Die perfekte Struktur erlaubt eine Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, ohne dass Effekte, die durch eine Größenverteilung bedingt sind, eine Rolle spielen.

Der Einsatz von Thiolen mit polaren Gruppen als Stabilisatoren erlaubt ebenfalls, Nanopartikel im Größenbereich von unter 2 nm zu synthetisieren. Der Übergang zu den perfekten Clustern ist dabei fließend. So ergibt die Synthese von CdS-, CdSe- oder CdTe-Teilchen unter Verwendung von 2-Mercaptoethanol oder 1-Thioglycerin als Stabilisatoren im wässrigen Medium bei einem pH-Wert von 11,2 beispielsweise Nanopartikel mit einem Durchmesser von 1,3 bis 2,5 nm.^[100-102] Wird anstelle der Thioalkohole Thioglykolsäure als Ligand unter ansonsten identischen Synthesebedingungen verwendet, weisen die dargestellten Teilchen einen Durchmesser von ca. 2 bis 4 nm auf.^[102,103] Um mit Thioalkoholliganden Partikel im Größenbereich von 2 bis 4 nm darstellen zu können, sind drastische Veränderungen der Synthesebedingungen* mit einem Wechsel des Lösungsmittels sowie der Cadmium- und Schwefelquelle notwendig.^[100]

Die Verwendung einer „Wasser in Öl“-Mikroemulsion ist ebenfalls geeignet, CdSe-Nanopartikel darzustellen.^[105] Das am häufigsten verwendete System ist dabei eine Emulsion von Wasser in Heptan mit Sulfobernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester) als Seife. Als Cd-Quelle eignen sich lösliche Salze wie das Perchlorat oder das Nitrat, als Se-Quelle wird häufig die Trimethylsilylselenverbindung $\text{Se}(\text{TMS})_2$ eingesetzt. Die Größe der gebildeten Nanopartikel wird im Wesentlichen durch den Durchmesser der inversen Micellen und die Konzentration der Reaktanden bestimmt und liegt zwischen 1,5 und 4 nm.^[106] Nachdem sich die Teilchen gebildet haben, kann durch Zugabe eines geeigneten Liganden eine Oberflächenfunktionalisierung erreicht werden. Dieses geschieht häufig mit Pyridin, es können aber auch wasserlösliche Thiole wie z.B. 2-Aminoethanthiol verwendet werden.^[107] Ohne weitere Zugabe eines Liganden befindet sich nach der Aufarbeitung die als Seife eingesetzte Verbindung auf der Oberfläche der Teilchen. Vor kurzem ist unter Verwendung von Diethylether an Stelle von Heptan auch die Darstellung von dodecylthioolfunktionalisierten CdS-Nanopartikeln gelungen.^[108]

* Die Tatsache, dass die Qualität und die Größe der dargestellten Nanopartikel sehr sensibel auf geringfügige Veränderungen der Synthesebedingungen, wie eine Modifikation des Liganden, der Konzentration der Reaktanden oder der Temperatur, reagieren, ist dabei typisch für die Halbleiternanopartikelsynthese.^[104] So ist bei einem bestimmten Syntheseweg eine Variation der Größe häufig nur in einem sehr engen Rahmen möglich.

Die wohl wichtigste Methode zur Darstellung von CdSe-Nanopartikeln wurde erstmals 1993 von BAWENDI et al. beschrieben.^[109] Dabei werden Dimethylcadmium als Cd- und Se(TMS)₂ oder Trioctylphosphinselenid als Se-Quellen in einem koordinierenden Lösungsmittelgemisch aus Trioctylphosphin und Trioctylphosphinoxid (TOP/TOPO) bei Temperaturen von bis zu über 300 °C umgesetzt. Die Durchmesser der gebildeten Teilchen können bei dieser Methode in einem weiten Rahmen zwischen ~1,2 und 12 nm variiert werden. Auf der Oberfläche koordiniert das eingesetzte TOPO an die Cd-, das TOP hingegen an die Se-Atome.^[110] Da es sich um eine Hochtemperatursynthese handelt, ist die Qualität der gebildeten Nanopartikel bezogen auf die Kristallinität in der Regel sehr hoch, wobei auch eine enge Größenverteilung erreicht wird. Die nach dieser Methode dargestellten Teilchen sind normalerweise nicht sphärisch, sondern besitzen ein Aspektverhältnis von 1,1 bis 1,3. Durch geeignete Reaktionsführung gelingt es, dieses Verhältnis bis auf 30 zu steigern.^[111] Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel tendieren dahin, die teilweise hochtoxischen Edukte durch besser handhabbare Chemikalien zu ersetzen. So kann beispielsweise das Dimethylcadmium gegen Cadmiumoxid oder -acetat und das Se(TMS)₂ gegen elementares Selen ausgetauscht werden.^[112,113]

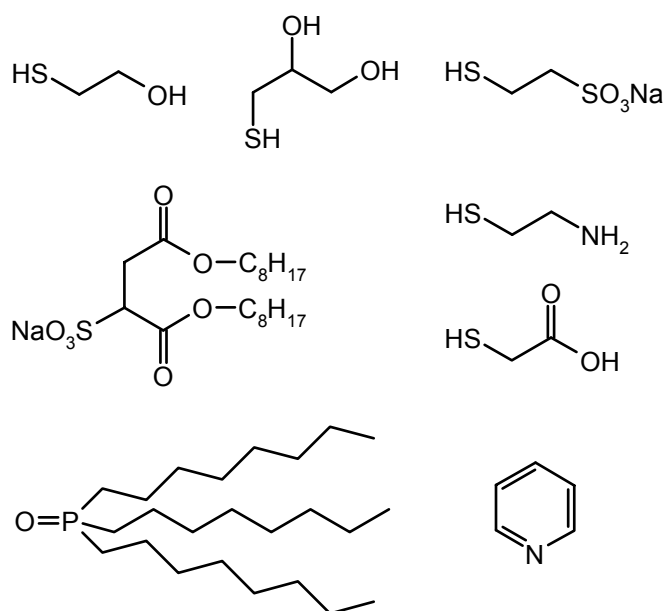


Abb. 14: Beispiele für Liganden, die zur Stabilisierung von CdSe-Nanopartikeln geeignet sind

Durch Einsatz von langkettigen Aminen zur Oberflächenstabilisierung wie Hexadecylamin oder Dodecylamin in Kombination mit TOPO kann die Qualität der Nanopartikel in Bezug auf die Größenverteilung nochmals gesteigert werden.^[114] Dabei werden sowohl das Amin als auch das TOPO auf der Oberfläche gebunden.

Die unterschiedlichen beschriebenen Synthesemethoden haben gemeinsam, dass sie jeweils als „gestoppte“ Fällung des eigentlich unlöslichen Halbleitermaterials angesehen werden können. Dabei werden eine Vielzahl an verschiedenen Verbindungen zur Stabilisierung der Nanopartikel eingesetzt. Durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen können Teilchen mit einer engen Größenverteilung dargestellt werden. Geringe Veränderungen der Bedingungen haben dabei häufig eine deutliche Auswirkung auf die Qualität der erhaltenen Partikel.

3.3.2 Oberflächenmodifizierung von CdSe-Nanopartikeln

Die zur Oberflächenmodifizierung von CdSe-Nanopartikeln geeignete Technik ist abhängig von der Art der Stabilisierung der Teilchen, die sich, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, je nach Darstellungsweg deutlich unterscheiden kann. Dieses führt dazu, dass eine Vielzahl an verschiedenen Methoden zur Oberflächenmodifizierung bekannt und auch notwendig ist, um die unterschiedlich stabilisierten Teilchen zu funktionalisieren. Der Einfachheit halber werden hier lediglich die Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung von TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln, die in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Verwendung finden, beschrieben. Wie auch bei der Oberflächenmodifizierung von Goldnanopartikeln (s. Kap. 3.2.3, S. 17 ff) sollten dabei prinzipiell drei Möglichkeiten zur Verfügung stehen, um eine funktionelle Hülle zu erzeugen. Zu nennen sind zum einen die *in situ*-Funktionalisierung während der Darstellung der Teilchen, zum anderen Platzwechsellvorgänge mit funktionalisierten Molekülen. Als dritte Möglichkeit kommen Kupplungsreaktionen in Betracht, die sich einer einfachen Funktionalität in der Hülle bedienen, um die gewünschte Gruppierung zu synthetisieren. In der Praxis werden jedoch fast ausschließlich Platzwechsellvorgänge verwendet, da die *in situ*-Funktionalisierung aufgrund der Hochtemperaturbedingungen bei der Synthese nicht geeignet ist, funktionelle Gruppen in der Hülle zu etablieren. Somit können ohne vorherige Platzwechsellvorgänge ebenfalls keine Kupplungsreaktionen durchgeführt werden. Dieses führt dazu, dass nur bei

besonders komplexen Funktionalitäten wie Proteinen oder Oligonucleotiden vorgelagerte Platzwechselfvorgänge mit anschließender Kupplungsreaktion Anwendung finden.

Zur Durchführung von Platzwechselfvorgängen an TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln sind mehrere Methoden bekannt. Z.B. kann durch wiederholtes Ausfällen der Teilchen in Methanol die TOPO-Hülle größtenteils entfernt werden, so dass bei anschließender Zugabe eines Moleküls mit stabilisierender Gruppe dieses auf der nicht mehr bedeckten Oberfläche angebunden wird.^[115] Die einfache Entfernung des TOPO von der Oberfläche mit dieser Methode zeigt, dass keine feste Bindung des TOPO zu den Cd-Atomen des Kerns vorliegt. Abgesehen von der einfachen Durchführung weist dieses Vorgehen jedoch zwei deutliche Nachteile auf. So werden zum einen durch das Ablösen des TOPO die Photolumineszenzeigenschaften der Teilchen deutlich verändert und die Quantenausbeute verringert, zum anderen kann, für den Fall dass zu viel stabilisierendes TOPO von der Oberfläche entfernt wird, eine vollständige Unlöslichkeit der Partikel auftreten.

Ebenfalls in Methanol als Lösungsmittel können TOPO-stabilisierte CdSe-Nanopartikel mit polaren Thiolen funktionalisiert werden.^[116,117] Dazu wird das gewünschte Thiol in Methanol vorgelegt und der pH-Wert mit Tetramethylammoniumhydroxid auf über 10 eingestellt. Dieses Vorgehen bewirkt eine teilweise Deprotonierung des Thiols, so dass dieses aufgrund der erhöhten Nucleophilie effizienter an die Oberfläche der Partikel binden kann. Auf diesem Weg können CdSe-Nanopartikel z.B. mit *N*-Methyl-4-mercaptobenzamid oder 11-Mercaptoundecansäure funktionalisiert werden. Da das Methanol ein Fällungsmittel für die TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel ist, tritt erst im Laufe der Platzwechselfvorgänge eine vollständige Solvataion der Teilchen auf. Die Effizienz wird dabei durch die Fähigkeit des Methanol gesteigert, das TOPO von der Oberfläche der Partikel abzulösen. Die so dargestellten thiofunktonalisierten CdSe-Nanopartikel zeigen häufig eine deutlich geringere Stabilität als die TOPO-passivierte Vorläuferverbindung.

Auch die von den Goldnanopartikeln bekannten Platzwechselfvorgänge, bei denen der Austausch der stabilisierenden Verbindung bereits durch die Gegenwart eines konkurrierenden Moleküls ausgelöst wird (s. Kap. 3.2.3, S. 19 f), sind für die TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel bekannt. So erfolgen z.B. mit 1,12-Diazaperylen, einem Bipyridinderivat, und Dithiothreitol die Platzwechselfvorgänge durch einfaches Mischen der Nanopartikel mit dem konkurrierenden Agens in einem geeigneten Lösungsmittel.^[118,119] Die Stabilität der CdSe-Nanopartikel wird bei dieser Vorgehensweise nicht oder nur gering beeinträchtigt, was allerdings nicht auf die Methode selbst, sondern auf die Verwendung

von mehrzähligen Liganden und einem daraus resultierenden Chelateffekt zurückzuführen ist.

Häufiger sind im Fall der TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel jedoch Platzwechsellvorgänge, die ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt werden. So können die Teilchen z.B. wiederholt in Pyridin oder 4-Picolin suspendiert werden, wobei ein nahezu vollständiger Austausch des TOPO auftritt.^[120] Der Einsatz einer oberflächenaktiven Substanz als Lösungsmittel führt dabei zu einem großen molaren Überschuss des Liganden im Verhältnis zum TOPO. Die Lagerung der Nanopartikel erfolgt nach diesem Vorgang geeigneter Weise im reinen Liganden. Das Pyridin oder 4-Picolin kann anschließend wiederum einfach gegen Thiole oder Phosphate ausgetauscht werden. Somit können auch Liganden auf der Oberfläche der CdSe-Nanopartikel immobilisiert werden, die für einen direkten Austausch mit dem TOPO nicht geeignet sind.

Platzwechsellvorgänge an TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln können mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Methoden durchgeführt werden. Dadurch ist es möglich, verschiedene Funktionalitäten auf der Oberfläche der CdSe-Teilchen zu etablieren.

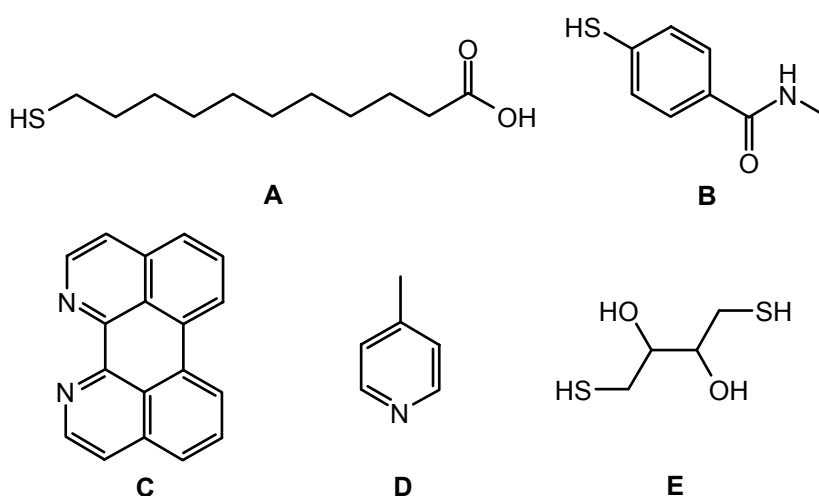


Abb. 15: Bei Platzwechsellvorgängen an TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln verwendete Moleküle: Mercaptoundecansäure (A),^[117] N-Methyl-4-mercaptobenzamid (B),^[116] 1,12-Diazaperylen (C),^[118] 4-Picolin (D)^[120] und Dithiothreitol (E)^[119]

Der Austausch des Liganden gelingt dabei problemlos, da die Anbindung des TOPO an die Oberfläche nicht besonders stabil ist. Durch die Platzwechsellvorgänge wird häufig eine Abnahme der Stabilität der Teilchen bewirkt.

3.3.3 Physikalische Eigenschaften von CdSe-Nanopartikeln

Physikalische Eigenschaften des CdSe-Kerns

Makrokristallines CdSe liegt entweder in der kubischen Zinkblende- oder der hexagonalen Wurtzitstruktur vor.^[65] Beide Strukturtypen werden auch bei CdSe-Nanopartikeln beobachtet, die die entsprechende Modifikation in Abhängigkeit von den jeweiligen Synthesebedingungen aufweisen. So führen Synthesen im wässrigen Medium bei moderaten Temperaturen bevorzugt zur kubischen (s. Abb. 16),^[103] Hochtemperatursynthesen hingegen eher zur thermodynamisch stabileren hexagonalen Modifikation.^[109,114]

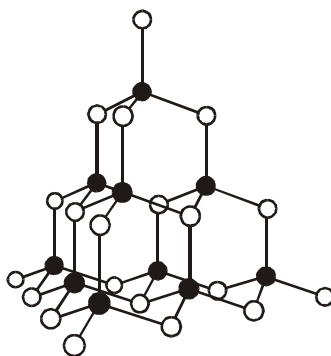


Abb. 16: Ausschnitt aus der kubischen Zinkblendestruktur des CdSe, entsprechend einem $\text{Cd}_{10}\text{Se}_{20}$ -Cluster. Cd = ●; Se = ○^[121,122]

Die Untersuchung der Kristallstruktur erfolgt häufig mittels XRD, das ebenfalls eine Bestimmung der Teilchengröße ermöglicht. Diese lässt sich dabei aus der Linienverbreiterung in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Nanopartikel berechnen.^[19] Weitere häufig verwendete Methoden zur Ermittlung des Teilchendurchmessers sind TEM als bildgebendes Verfahren und die UV/Vis-Spektroskopie. Während die elektronenmikroskopische Untersuchung direkt den Durchmesser der Teilchen ergibt, kann mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie lediglich aus der Lage der Absorptionsbande auf diesen rückgeschlossen werden. Bei Teilchen mit einer breiten Größenverteilung wird dabei aufgrund der relativ strukturlosen Absorption der Beginn der Absorptionsbande zur Bestimmung des Durchmessers gewählt. Teilchen mit einer engen Größenverteilung zeigen hingegen eine strukturierte Absorption, so dass eine Bestimmung der Größe über das Absorptionsmaximum erfolgen kann. Eine genaue Zuordnung ist dabei

jedoch nicht trivial. So werden in der Literatur bei gleicher Lage der Absorptionsbande Abweichungen im Teilchendurchmesser von bis zu 1 nm angegeben.^[123,124]

Der Durchmesser der Teilchen ist bei bekanntem Gitterabstand dazu geeignet, die Anzahl der Atome im Kern zu berechnen. Eine Bestimmung dieses Wertes ist ebenfalls über die Masse der Teilchen möglich, die mit Hilfe der Membranosmetrie erhalten werden kann.^[125] Dabei ergibt sich wie erwartet ein Anstieg der Molmasse mit der Teilchengröße. So weisen Teilchen mit einem Durchmesser von 2,6 nm eine Molmasse von ca. 170.000 g/mol, Teilchen mit einem Durchmesser von 4,6 nm hingegen eine Molmasse von ca. 500.000 g/mol auf. Für einen angenommenen organischen Anteil von 20 % und ein Cd-Se-Verhältnis von 1:1 folgt daraus für die kleineren Partikel, dass hier ca. 700 Cd-Atome im Kern vorliegen.

Die räumliche Begrenzung der Nanopartikel bedingt, dass die Kristallstruktur des Kerns an der Oberfläche nicht fortgesetzt werden kann, wodurch die Oberflächenatome, abgesehen von der Stabilisierung durch einen Liganden, eine andere chemische Umgebung aufweisen als die Atome im Kern. Aufgrund dieser veränderten chemischen Umgebung wirken die Oberflächenatome als Fehlstellen im Kristall. Dabei handelt es sich sowohl um Fehlstellen im strukturellen, als auch, unter Berücksichtigung der Bandstruktur, um Fehlstellen im energetischen Sinne. Diese bewirken das Auftreten von Haftstellen (*Traps*), die bevorzugt an der Oberfläche der Partikel lokalisiert sind.

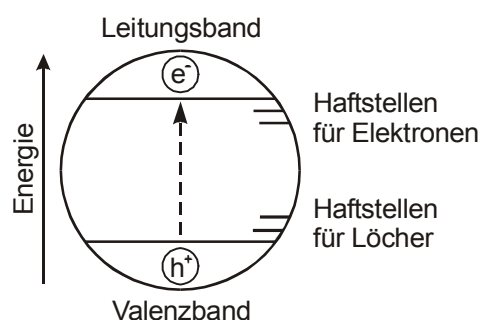


Abb. 17: Darstellung der energetischen Zustände in einem Halbleiternanopartikel unter Berücksichtigung der Haftstellen^[19]

Da sich die Wellenfunktion des Elektrons im excitonischen Zustand über das gesamte Teilchen erstreckt, liegt zwangsläufig eine räumliche Überschneidung mit diesen Haftstellen vor.*

* Der Durchmesser des Excitons beträgt für CdSe im Feststoff 112 Å.^[126]

Diese strukturellen und energetischen Gegebenheiten führen zu einem charakteristischen Verhalten der Teilchen, das zu einem Teil über die Untersuchung der UV/Vis-Absorption bzw. -Fluoreszenz zugänglich ist. Bei der Absorption werden die Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angeregt, wodurch direkt die Bandlücke der Halbleiternanopartikel zugänglich ist. Da im Grenzbereich der Bänder diskrete Energieniveaus vorliegen (s. Kap. 3.1, S. 6 f), sollten theoretisch mehrere angeregte Zustände beobachtet werden können. Dabei ist die Anregung in das niedrigste Energieniveau des Leitungsbandes als erster excitonischer Zustand, die Anregung in das nächsthöhere Niveau als zweiter excitonischer Zustand usw. zu verstehen. Bei CdSe-Partikeln mit einer engen Teilchengrößenverteilung konnte dieses Verhalten nachgewiesen werden,^[114,125,127] was die Annahme von diskreten Energieniveaus im Grenzbereich der Bänder bestätigt.

Die Fluoreszenz der Halbleiternanopartikel kann über die Lage der Emissionsbande und die dabei beobachtete Quantenausbeute beschrieben werden. Prinzipiell muss die Fluoreszenz bei dieser Art von Teilchen in zwei Klassen unterteilt werden. Zum einen die excitonische Fluoreszenz, bei der das Elektron direkt aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand zurückfällt, zum anderen die Fluoreszenz aus Haftstellen, die durch einen strahlungslosen Übergang des Elektrons auf ein Energieniveau unterhalb des Leitungsbandes gekennzeichnet ist, der dem eigentlichen Fluoreszenzvorgang vorgelagert ist. Das Emissionsmaximum der Halbleiternanopartikel ist gegenüber der Absorption immer zu längeren Wellenlängen verschoben, was sowohl durch eine excitonische Fluoreszenz als auch durch einen Übergang des Elektrons aus Haftstellen unterhalb des Leitungsbandes erklärt werden kann.^[109,120] Zusätzlich ist eine strahlungslose Rekombination der Ladungsträger möglich, die der bestimmende Vorgang nach Anregung der Teilchen sein kann. Aus diesem Grund beträgt die Quantenausbeute bei CdSe-Nanopartikeln nicht 100 %, sondern variiert zwischen Werten von ungefähr 5 bis hin zu 90 %.^[120,127] Entscheidend für die Höhe der Quantenausbeute sind dabei alle Einflussgrößen bei der Synthese der Partikel, wie z.B. die Temperatur und das gewählte Cd-Se-Verhältnis.^[127] Auch die Art der Oberflächenstabilisierung zeigt einen deutlichen Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten der Teilchen, wie im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt wird.

Die physikalischen Eigenschaften des CdSe-Kerns werden durch die Halbleiterstruktur und die begrenzten Dimensionen der Partikel bestimmt. Das elektronische Verhalten wird dabei entscheidend durch Fehlstellen beeinflusst, die an der Oberfläche der Teilchen lokalisiert sind.

Physikalische Eigenschaften der Hülle

Die physikalischen Eigenschaften der Hülle müssen unterschieden werden in die Eigenschaften der Hülle selbst, wie z.B. die Belegungsdichte und die Konformation der Liganden auf der Oberfläche, und den Einfluss der Liganden auf die Eigenschaften des Kerns. Über die Eigenschaften der Hülle ist dabei relativ wenig bekannt. So zeigen die Teilchen eine Belegungsdichte bezogen auf die Cd-Atome an der Oberfläche, die häufig nur bei 30 - 40 % liegt, wobei sehr ähnliche Werte für unterschiedliche Liganden wie z.B. TOPO, Butanthiol und Thiophenol erhalten werden.^[120,128] Wird das TOPO beispielsweise gegen Pyridin ausgetauscht, kann die Belegungsdichte allerdings auch auf bis zu 90 % ansteigen. Die Anbindung der Liganden erfolgt sowohl beim TOPO als auch bei verschiedenen Thiolen an die Cd-Atome der Oberfläche,^[110] wobei die Thiole sowohl überbrückend als auch in ihrer disulfidischen Form an jeweils zwei Cd-Atome gebunden sein können.^[129] Bezüglich der Konformation der Liganden auf der Oberfläche ist z.B. bekannt, dass die Alkylketten bei Partikeln, die mit 2-Ethylhexanoat stabilisiert sind, gewöhnlich eine flache Konformation auf der Oberfläche einnehmen, was durch die geringe Belegungsdichte ermöglicht wird.^[130] Aufgrund der auch für andere Liganden beobachteten geringen Belegungsdichten kann angenommen werden, dass flache Konformationen der stabilisierenden Moleküle häufig bevorzugt auftreten.

Genauer untersucht und verstanden ist der Einfluss der Liganden auf diejenigen Eigenschaften, die eigentlich dem Kern zugerechnet werden müssen, wie die Fluoreszenz und die Quantenausbeute. So kann z.B. ein Austausch des Stabilisators gegen verschiedene Amine zu einer erhöhten Quantenausbeute führen, wie seit langem bekannt ist.^[131] Auch wenn das Amin direkt während der Synthese der Partikel auf der Oberfläche angebinden wird, ist die Quantenausbeute gegenüber vergleichbaren Teilchen ohne Aminstabilisierung erhöht.^[114] Allerdings kann durch das Anbinden von Butylamin auf der Oberfläche von CdSe-Nanopartikeln auch ein Löschen der Fluoreszenz bedingt werden.^[132,133] Befinden sich Carboxylfunktionalitäten in der Hülle der Teilchen, ist eine pH-Abhängigkeit der

Quantenausbeute nachweisbar.^[134] Ursache hierfür sind Wechselwirkungen zwischen den Carboxylatgruppen und den Cd-Atomen an der Oberfläche. An CdTe- und HgTe-Teilchen konnte gezeigt werden, dass ein Austausch der Liganden gegen ein aliphatisches Thiol ungefähr zu einer Halbierung der Quantenausbeute führt.^[135]

Die Ursache für diese teils widersprüchlichen Ergebnisse ist darin zu sehen, dass die Liganden durch die Anbindung an die Oberflächenatome einen Einfluss auf die Haftstellen ausüben, die für die Fluoreszenzvorgänge entscheidend sind. Dieser Einfluss kann dabei sowohl zu einer Erhöhung als auch einer Erniedrigung der Quantenausbeute führen. Die Bandlücke der Teilchen selbst bleibt dabei unverändert, so dass sich die Auswirkungen eines Ligandenwechsels lediglich im Fluoreszenzverhalten, aber nicht in der Lage der Absorptionsbande widerspiegeln.

Die Verringerung der Quantenausbeute gegenüber den theoretisch möglichen 100 % wird zu einem großen Teil durch die Fehlstellen in der energetischen Struktur der Halbleiternanopartikel bedingt, so dass eine Minimierung dieser Fehlstellen zu einer Erhöhung der Quantenausbeute geeignet ist. Da die Haftstellen durch die unvollständige Kristallstruktur an der Oberfläche hervorgerufen werden, kann eine Erhöhung der Quantenausbeute durch die Fortsetzung der Kristallstruktur erreicht werden. Zu diesem Zweck wird eine dünne Schicht eines anderen Halbleitermaterials auf den Teilchen abgeschieden. Diese Methode wurde z.B. zur Erzeugung einer ZnS-Schicht auf CdSe-Nanopartikeln eingesetzt,^[114,120,136] aber auch der umgekehrte Fall ist bekannt.^[137] Weist die zweite Schicht die gleiche Kristallstruktur wie der Kern auf, ist an der Oberfläche die Fortsetzung der Kristallstruktur gegeben.

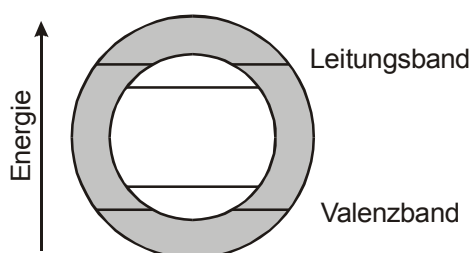


Abb. 18: Darstellung eines Halbleiternanopartikels mit Kern-Schale-Struktur. Das Material der Schale weist in diesem Fall eine größere Bandlücke als der Kern auf.

Die Erhöhung der Quantenausbeute durch die Fortsetzung der Kristallstruktur bestätigt damit indirekt, dass die ansonsten beobachtete Quantenausbeute hauptsächlich auf die durch die begrenzte Kristallstruktur bedingten Fehlstellen zurückzuführen ist.

Die Hülle der CdSe-Nanopartikel weist häufig eine geringe Belegungsdichte und eine flache Konformation der Liganden auf. Der deutliche Einfluss der Hülle auf die Eigenschaften des Kerns liegt in der elektronischen Struktur der Teilchen mit an der Oberfläche lokalisierten Haftstellen begründet.

3.4 „Lebend“ radikalische Polymerisationen

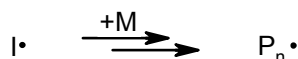
Der Begriff der „lebend“ radikalischen Polymerisation umfasst verschiedene Reaktionsmechanismen, die sich hinsichtlich der Qualität der darstellbaren Polymere nur geringfügig unterscheiden. Die bekanntesten Vertreter der „lebend“ radikalischen Polymerisationen sind dabei die NMP (*Nitroxide Mediated Polymerization*),^[138] der RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*)-Prozess^[139,140] und die ATRP.^[141,142] Allen gemeinsam ist das Polymerwachstum über ein radikalisches Kettenende, der lineare Anstieg des Molekulargewichtes mit dem Umsatz, ein einstellbarer Polymerisationsgrad sowie eine enge Molmassenverteilung.^[16] Ferner ist die Möglichkeit zur Erzeugung von polymeren Architekturen, wie z.B. Blockcopolymeren, als auch eine ausgeprägte Unempfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen und Verunreinigungen gegeben. Hieraus wird bereits deutlich, dass die „lebend“ radikalische Polymerisation einen Großteil der Vorzüge der klassischen „lebenden“ Polymerisationen mit den Vorteilen der freien radikalischen Polymerisation verbindet.

Grundlagen und Mechanismen

Die Voraussetzung für eine „lebend“ radikalische Polymerisation ist gegeben, wenn eine geringe stationäre Konzentration an aktiven, wachsenden Radikalkettenenden vorliegt.^[143] Im Gegensatz zu einer freien radikalischen Polymerisation werden dadurch die typischen Kettenabbruchreaktionen, die jeweils bimolekulare Prozesse zwischen zwei Radikalen sind, minimiert. Eine deutliche Verringerung der stationären Radikalkonzentration lässt sich

erreichen, indem durch Zusatz eines stabilen Radikals bzw. einer Verbindung, die einem stabilen Radikal analog ist wie z.B. ein Übergangsmetallkomplex, das aktive Radikal reversibel deaktiviert wird. Die Kombination des aktiven Radikals mit dem stabilen Radikal entspricht dabei einer Deaktivierung der Polymerkette, die Spaltung dieser Bindung hingegen einer Aktivierung. Das Gleichgewicht zwischen der aktiven und inaktiven, im Folgenden „schlafend“ genannten, Spezies sollte dabei auf Seiten der „schlafenden“ Verbindung liegen, um mögliche Kettenabbruchreaktionen gering zu halten. Das stabile Radikal ist selbst nicht in der Lage, eine Polymerisation zu initiieren. Durch häufige Wiederholung der Aktivierungs-/Deaktivierungszyklen wird ein gleichmäßiges Wachstum der einzelnen Polymerketten erreicht.

Kettenstart:



Kettenwachstum:

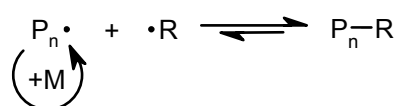


Abb. 19: Allgemeines Schema einer „lebend“ radikalischen Polymerisation unter Verwendung eines Radikalinitiators; I = Initiator, M = Monomer, P = Polymer und R = stabiles Radikal

Die Initiierung der Polymerisation kann prinzipiell auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Zum einen durch einen klassischen Radikalinitiator unter Zusatz des stabilen Radikals, zum anderen indem ein Derivat des stabilen Radikals eingesetzt wird, das durch eine homolytische Dissoziation ein aktives und ein stabiles Radikal generiert.^[143]

Bei geeigneter Wahl sowohl der Polymerisationsbedingungen, wie z.B. Temperatur und Monomerkonzentration, als auch des stabilen Radikals ist ein kontrollierter Polymerisationsverlauf für eine Vielzahl an unterschiedlichen Monomeren mit Polydispersitäten, die teilweise deutlich unter 1,5 liegen, möglich. Da bei der Aufarbeitung des gebildeten Polymers häufig die „schlafende“ Spezies erhalten wird, ist eine einfache Reinitiierung unter Bildung von Blockcopolymeren möglich.

NMP:

Die Grundlagen der „lebend“ radikalischen Polymerisation gehen zurück auf Arbeiten von SOLOMON et al., die mit Hilfe von Nitroxiden eine Oligomersynthese durchführten.^[144] Dabei wurden die stabilen Radikale verwendet, um das Molekulargewicht in einer freien radikalischen Polymerisation zu kontrollieren und zu begrenzen. Von GEORGES et al. wurde dieses Prinzip 1993 wieder aufgegriffen, um Polymere mit einer engen Molmassenverteilung zu synthetisieren, wobei TEMPO als stabiles Radikal verwendet wurde.^[145,146] Diese Arbeiten waren der Ausgangspunkt für eine rasche Entwicklung auf dem Gebiet der NMP, jedoch war dieser Polymerisationsmechanismus lange Zeit nur für Styrol und seine Derivate bei relativ hohen Reaktionstemperaturen von ca. 120 °C einsetzbar.^[138] In Abb. 20 ist zu erkennen, dass diese Polymerisationsmethode dem allgemeinen Schema der „lebend“ radikalischen Polymerisation (s. Abb. 19) vollständig entspricht.

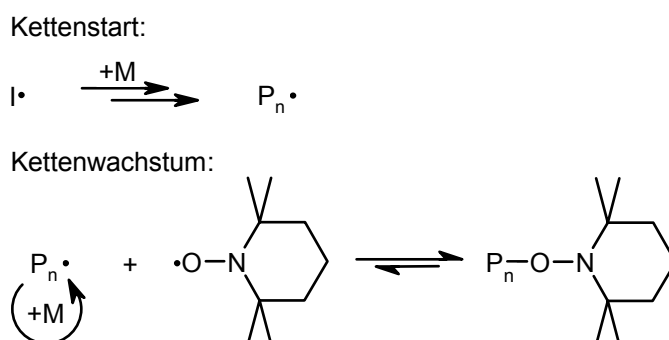


Abb. 20: Allgemeiner Mechanismus der NMP mit „klassischer“ Initiierung unter Verwendung von TEMPO als stabilem Radikal; I = Initiator, M = Monomer und P = Polymer

Durch geeignete Veränderung des Nitroxids ist auch eine Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten bei erniedrigter Temperatur möglich.^[147-149] Beispiele für diese neuartigen Nitroxide sind in Abb. 21 im Vergleich zum TEMPO dargestellt. Die Ursache für die gesteigerte Reaktivität bei dieser Art von Nitroxiden liegt in der besseren Stabilisierung des Radikals durch die funktionellen Gruppen begründet, was Auswirkungen auf die Lage des Gleichgewichts zwischen der aktiven und der „schlafenden“ Spezies und somit auf die gesamte Kinetik der Polymerisation hat.

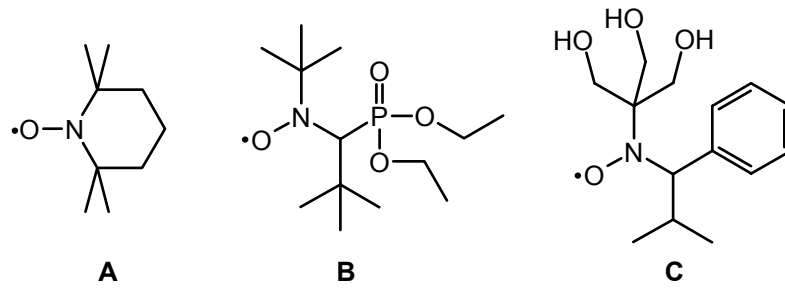
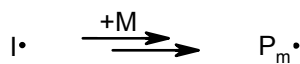


Abb. 21: Darstellung von verschiedenen stabilen Nitroxiden: TEMPO (A), 2,2,5,5-Tetramethyl-4-diethylphosphono-3-azahexan-3-oxyl (B)^[150] und 2,2-Di(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-4-phenyl-3-azapentan-1-ol-3-oxyl (C)^[151]

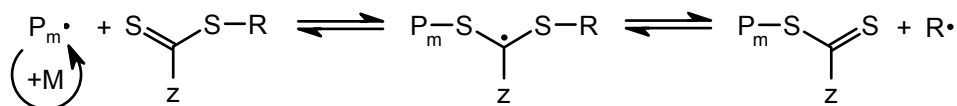
RAFT:

Der RAFT-Prozess wurde 1998 erstmals von RIZZARDO, MOAD et al. in der Literatur beschrieben.^[152] Er unterscheidet sich im Mechanismus geringfügig von den anderen „lebend“ radikalischen Polymerisationen insofern, als in diesem Fall die deaktivierende Verbindung kein stabiles Radikal, sondern eine Dithioesterverbindung ist. Addiert diese an das aktive Radikalkettenende, bildet sich die intermediäre „schlafende“ Spezies, die als stabiles Radikal vorliegt.^[153]

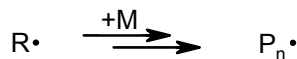
Kettenstart:



Kettenübertragung:



2. Kettenstart:



Kettengleichgewicht:

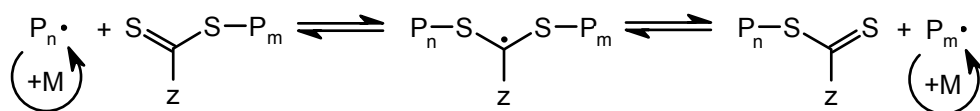


Abb. 22: Allgemeiner Mechanismus des RAFT-Prozesses mit „klassischer“ Initiierung; I = Initiator, M = Monomer, P = Polymer und R = stabiles Radikal

Zur Initiierung können wiederum Radikalinitiatoren verwendet werden, zudem ist auch eine einfache thermische Initiierung möglich. Ein entscheidender Vorteil der RAFT-Polymerisation ist das breite Spektrum der zur Verfügung stehenden Monomere.

Die Polymerisation kann dabei durch geeignete Wahl der Reste R und Z der Dithioester-Verbindung optimiert werden. Z sollte in jedem Fall auf das intermediäre Radikal stabilisierend wirken, damit die Konzentration an aktiven Radikalkettenenden während der Polymerisation nicht zu hoch ist.^[154] R hingegen muss in der Lage sein, die Polymerisation des verwendeten Monomers zu initiieren.^[155] Gut geeignet für Z sind z.B. Phenyl-, Methyl- und Pyrrolgruppen, für R kommen z.B. Benzyl-, Cumyl- und Isobutylnitrilgruppen in Betracht. Eine interessante Variation des RAFT-Prozesses besteht darin, unter Zusatz einer Lewisäure alternierende Copolymere synthetisieren zu können.^[156]

ATRP:

Die ersten Berichte über die ATRP-Polymerisation finden sich in Veröffentlichungen von SAWAMOTO et al. und MATYJASZEWSKI et al. aus dem Jahre 1995.^[157,158] Seitdem ist diese Polymerisationsmethode vielfach zur Darstellung von Polymeren mit enger Molmassenverteilung und kontrolliertem Molekulargewicht sowie zur Synthese von polymeren Architekturen eingesetzt worden.^[16] Die erforderlichen Komponenten für eine ATRP-Polymerisation sind dabei ein Initiator, das Monomer sowie ein Übergangsmetallkomplex als Katalysator, bestehend aus einem Metallhalogenid und einem geeigneten Liganden. Der Einsatz eines Lösungsmittels kann ebenfalls angezeigt sein. Als Initiatoren finden hauptsächlich α -Halogenester für Acrylate und Methacrylate sowie Benzyl- bzw. Phenylethylhalogenide für Styrole Verwendung. Eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen Monomer und Initiator ist dabei von Vorteil für die Kontrolle der Polymerisation. Wie bei den anderen „lebend“ radikalischen Polymerisationsmechanismen ist ebenfalls eine Initiierung mit einem „klassischen“ Radikalinitiator möglich, wobei in diesem Fall von einer „umgekehrten“ ATRP gesprochen wird.^[159-161]

Die ATRP unterscheidet sich von der „umgekehrten“ ATRP neben dem verwendeten Initiator auch in der Art und damit in der Wirkungsweise des eingesetzten Katalysators. So wird bei einer herkömmlichen ATRP der Übergangsmetallkomplex in einer niedrigen Oxidationsstufe eingesetzt und wirkt als Aktivator, indem er eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung des Initiators unter Freisetzung des aktiven Radikals bewirkt (s. Abb. 23). Das Halogenradikal wird dabei in die Koordinationssphäre des Katalysators unter Erhöhung der Koordinationszahl eingebaut. Gleichzeitig findet eine Reduktion zum Halogenid und eine Oxidation des Übergangsmetallkomplexes statt.

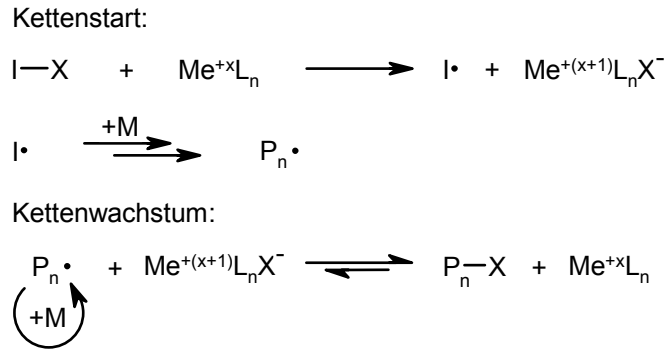


Abb. 23: Allgemeiner Mechanismus der ATRP-Polymerisation unter Verwendung eines halogenhaltigen Initiators; I = Initiator, X = Halogen, Me = Übergangsmetall, L = Ligand, M = Monomer und P = Polymer

Bei der „umgekehrten“ ATRP hingegen wird der Übergangsmetallkomplex in einer höheren Oxidationsstufe eingesetzt und wirkt als Deaktivator, indem er auf das aktive Radikalkettenende ein Halogenradikal überträgt. Dabei kommt es, in Umkehrung der Vorgänge bei der Aktivierung, zu einer Oxidation des Halogenids und einer Reduktion des Katalysators unter Verringerung der Koordinationszahl. Dieses entspricht exakt dem Verhalten der beiden Spezies während der Polymerisation, bei der der Übergangsmetallkomplex in der niedrigen Oxidationsstufe als Aktivator, in der höheren Oxidationsstufe hingegen als Deaktivator wirkt. Dieses unterschiedliche Verhalten des Katalysators in der jeweiligen Oxidationsstufe ist der Schlüsselschritt der ATRP. Häufig verwendete Redoxpaare sind dabei Cu^+/Cu^{2+} , Ni^{2+}/Ni^{3+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} und Ru^{2+}/Ru^{3+} . Zu Beginn der Polymerisation bildet sich eine stationäre Konzentration des Übergangsmetallkomplexes der höheren Oxidationsstufe aus, die durch Abbruchreaktionen zwischen den aktiven Radikalen bedingt wird. Für eine Styrolpolymerisation mit Phenylethylbromid als Initiator und einem Kupfer(I)bromid/Bipyridin-Katalysatorsystem beträgt bei 110 °C die stationäre Konzentration des Cu(II)-Komplexes beispielsweise 4 - 6 % bezogen auf die eingesetzte Cu(I)-Verbindung.^[162] Erst durch diese stationäre Konzentration der deaktivierenden Spezies wird die Kontrolle der Polymerisation möglich, da so ausreichend Deaktivator zur Verfügung steht, um die wachsenden Radikalkettenenden reversibel terminieren und somit in den „schlafenden“ Zustand versetzen zu können.

Die Verwendung eines Lösungsmittels ist, da auch das eingesetzte Monomer als Lösungsmittel fungieren kann, nicht immer erforderlich, kann jedoch von Vorteil für den

Polymerisationsverlauf sein. Dieses liegt darin begründet, dass die Polymerisation im Hinblick auf die Kontrolle optimiert werden kann, indem z.B. die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Systemen, die zu reaktiv sind, durch den Verdünnungseffekt verringert, oder indem durch Einsatz eines geeigneten Lösungsmittels die Löslichkeit des Katalysators verbessert wird. Durch Einsatz von polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, Methanol und Wasser gelingt es andererseits, die Polymerisation zu beschleunigen bzw. bei deutlich niedrigeren Temperaturen durchzuführen.^[163-165] Je nach den vorliegenden Bedingungen kann der Einsatz eines Lösungsmittels somit angezeigt sein, um eine ATRP erfolgreich durchführen zu können.

Der Ligand des Übergangsmetallkomplexes ist sowohl für das Löslichkeitsverhalten des Katalysators, als auch für die Kinetik der einzelnen Teilschritte bei der Polymerisation, an denen der Komplex beteiligt ist, entscheidend. Gut untersucht ist dieser Sachverhalt für Cu-Komplexe mit verschiedenen Stickstoffliganden, bei denen die Aktivität der Komplexe abhängig ist von ihrem Redoxpotential.^[166] Je niedriger das Redoxpotential dabei ist, desto aktiver verhält sich der Komplex bei der ATRP. Durch Einsatz geeigneter Liganden gelingt es folglich, die Polymerisation mit einer deutlich erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. bei erniedrigter Temperatur durchzuführen.^[167-169] Bei Verwendung dieser reaktiveren Systeme ist auch eine Verringerung der Katalysatorkonzentration möglich, was im Hinblick auf die Kontaminierung des Polymers mit Schwermetallen von Interesse ist.

Trotz dieser komplexen Zusammenhänge ist die Analogie zu dem allgemeinen Schema der „lebend“ radikalischen Polymerisation (s. Abb. 19, S. 33) offensichtlich, wenn das Verhalten des Halogenatoms während der Polymerisation isoliert betrachtet wird. Dabei erscheint dieses als stabiles Radikal, durch dessen Abspaltung die Aktivierung bzw. durch dessen Kombination mit dem Radikalkettenende die Deaktivierung erfolgt. Dieses formelle Verhalten des Halogenatoms wird durch den eingesetzten Übergangsmetallkomplex ermöglicht.

Die Variabilität der ATRP zeigt sich beispielsweise daran, dass unter Zusatz einer Lewisäure die Taktizität des gebildeten Polymers kontrolliert werden kann.^[170] Auch die Wahl des Monomers ist nicht nur auf Acrylate, Methacrylate und Styrolerivate beschränkt. So sind ebenfalls ungewöhnliche Monomere wie z.B. 1-Alkene,^[171] Vinylchlorid,^[172] Vinylacetat,^[173] Cycloalkene,^[174] Monomere mit anspruchsvollen Seitenketten wie z.B. Betaine^[175] und 1,3-Dioxolanderivate ringöffnend^[176] polymerisierbar.

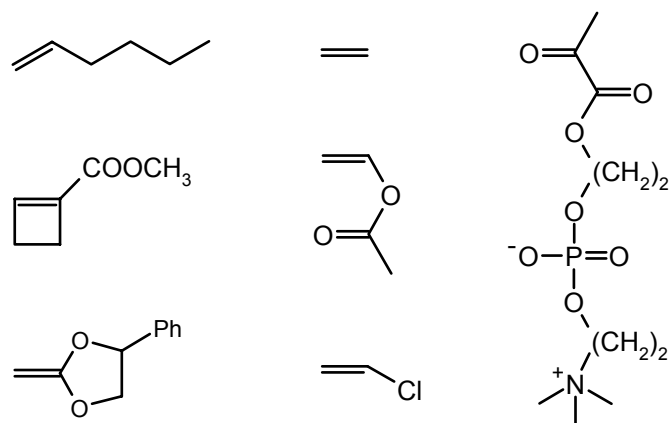


Abb. 24: Beispiele für ungewöhnliche, mit Hilfe des ATRP-Mechanismus (co)polymerisierbare Monomere

3.5 Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien

Verbindungen aus synthetischen Polymeren und Nanopartikeln stellen ein wichtiges Teilgebiet der organisch-anorganischen Hybridmaterialien dar. In diesen Systemen besitzt die anorganische Komponente häufig gute mechanische, thermische, optische oder elektronische Eigenschaften, die Polymerkomponente hingegen zeigt eine gute Verarbeitbarkeit, Flexibilität und Hydrophobie. Sie bietet außerdem Schutz vor Agglomeration, eine hohe Dichte an funktionellen Gruppen und somit die Möglichkeit zur geeigneten Funktionalisierung. Durch entsprechende Kombination der jeweiligen Komponenten ist eine Vielzahl an neuartigen Materialien mit völlig unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen möglich.^[4,12] Dabei sind durch die Einbettung der Nanopartikel in die Polymermatrix neben den genannten Aspekten auch weiterführende Anwendungen wie z.B. in der Katalyse, in LEDs oder bei der Photovoltaik möglich. Häufig ist ein hochgradig kontrollierter und definierter Aufbau der Hybridmaterialien zur Maximierung der gewünschten Eigenschaften bzw. des Verhaltens erforderlich.

Im Folgenden werden Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien vorgestellt, die den Einsatz kontrolliert dargestellter Polymere, sei es kontrolliert in Bezug auf vorhandene funktionelle Gruppen oder die Molmasse, beinhalten und eine möglichst feste Bindung zwischen Polymer und Nanopartikel ermöglichen.

Darstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien

Die Darstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien kann prinzipiell auf drei unterschiedliche Weisen erfolgen. Möglich sind das einfache Vermischen der beiden Ausgangssubstanzen, die Darstellung der Nanopartikel in Gegenwart von Polymeren und die Darstellung des Polymers in Gegenwart der Nanopartikel. Die gleichzeitige Synthese von Nanopartikeln und Polymer ist nicht bekannt.

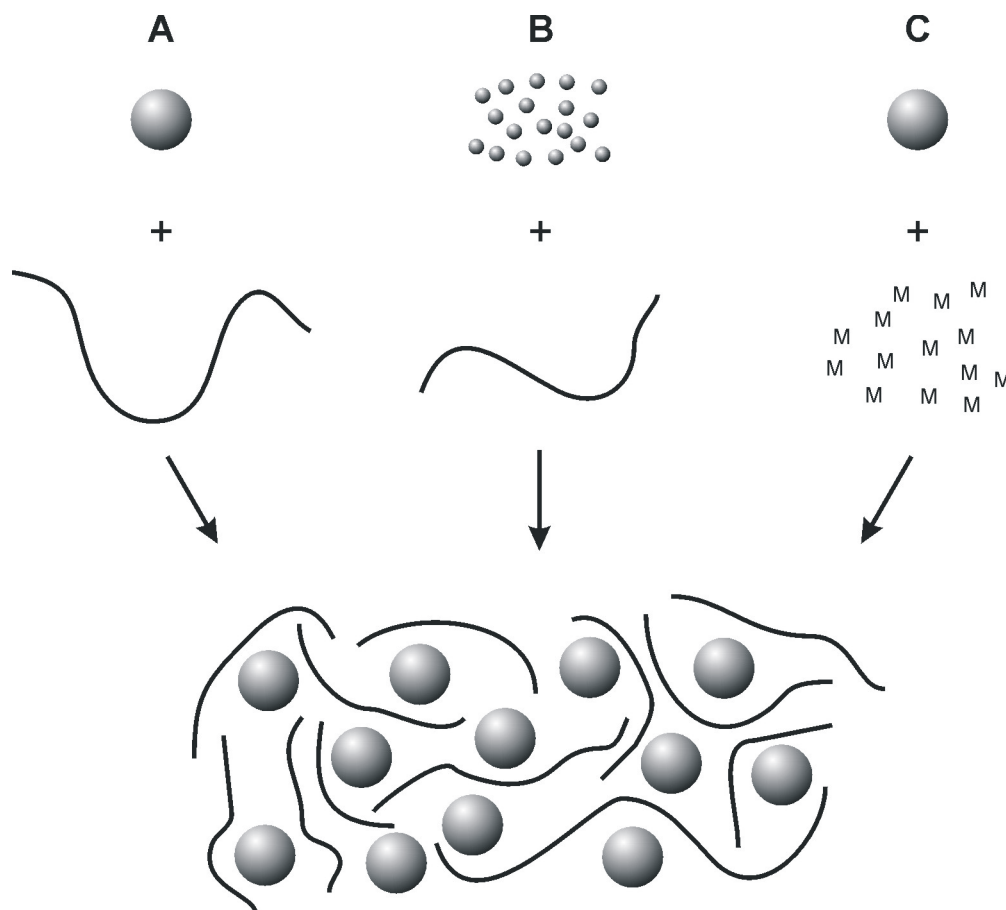


Abb. 25: Verschiedene Möglichkeiten, Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien zu erzeugen: **A)** Vermischen der beiden Ausgangssubstanzen, **B)** Darstellung der Nanopartikel in Gegenwart von Polymeren und **C)** Darstellung des Polymers in Gegenwart der Nanopartikel; M = Monomer

Das Vermischen der einzelnen Komponenten ist dabei sicherlich der einfachste Weg, Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien darzustellen.^[9,177-179] Diese Methode bietet neben der unkomplizierten Durchführbarkeit den Vorteil, dass beide Komponenten definiert zu synthetisieren und getrennt zu charakterisieren sind. Häufig wird bei dieser Art der Darstellung jedoch keine gute Verteilung der Nanopartikel in der polymeren Matrix

erreicht, so dass es zum Auftreten von Agglomeraten kommt. Andererseits ist ein hoher Gewichtsanteil der anorganischen Komponente im Hybridmaterial möglich.

Eine Verringerung der Agglomeratbildung kann durch geeignete Modifizierung der Komponenten erreicht werden. So sind z.B. TOPO-funktionalisierte CdSe-Teilchen besser in einer Poly(*p*-phenylenvinyl)-Matrix dispergierbar als CdSe-Partikel, die mit Pyridin stabilisiert sind.^[9] Die Ausstattung des Polymers mit oberflächenaktiven Gruppen, wobei zwischen per- und endfunktionalisierten Polymeren unterschieden werden kann, ist zur Verminderung der Agglomeratbildung beim Vermischen der beiden Komponenten ebenfalls geeignet. Bei perfunktionalisierten Polymeren ist die Art der Bindung zur Oberfläche dabei häufig eher dativer Natur, durch die Vielzahl der Bindungsstellen an die Oberfläche wird allerdings eine Gesamtbindungsenergie erreicht, die zu einer ausreichenden Stabilität der Systeme führt. Perfunktionalisierte Polymere können neben einer besseren Dispergierbarkeit der Nanopartikel in der Polymermatrix auch zu einer Erhöhung der Stabilität der Teilchen führen.^[180-182] Nach dieser Methode dargestellte Hybridmaterialien weisen jedoch weder eine definierte Struktur noch hohe Schichtdicken auf, da die Polymere zum einen an mehrere Partikel gleichzeitig binden und zum anderen relativ wenige Polymerketten die Ankerstellen der Oberfläche belegen können.

Der Einsatz von lediglich endfunktionalisierten Polymeren entspricht einem „grafting to“-Mechanismus, bei dem die Polymerkette jeweils nur an einen Partikel gebunden ist. Die Bindung sollte dabei idealerweise in Bezug auf die Bindungsenergie mit einer kovalenten oder ionischen Bindung vergleichbar sein. Diese Vorgehensweise wird hauptsächlich für planare Oberflächen angewandt.^[183-185] Für Nanopartikel lassen sich hingegen kaum Beispiele für einen „grafting to“-Mechanismus finden, was auf die erheblich schwierigere praktische Durchführung zurückzuführen ist. So verlangt die geringe Dichte an funktionellen Gruppen in einem endfunktionalisierten Polymer den Einsatz einer bestimmten Mindestmenge des Makromoleküls, um die Nanopartikel ausreichend zu funktionalisieren. Im weiteren Verlauf der Herstellung ist jedoch die Abtrennung des nicht angebondenen Polymers nur schwer möglich, da das Verhalten des Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterials und des freien Polymers z.B. in Bezug auf die Löslichkeit nahezu identisch ist. Außerdem wären für den Fall eines „grafting to“-Mechanismus die Anzahl der Polymere pro Nanopartikel bzw. die zu erreichenden Schichtdicken begrenzt durch eine Diffusionshemmung, die durch bereits angebundene Polymerketten aufgebaut wird. Dieser

Effekt ist auch für planare Oberflächen bekannt. Ein Beispiel, bei dem der „grafting to“-Mechanismus trotz dieser Nachteile Anwendung findet, ist die Anbindung eines phosphonsäurefunktionalisierten Oligothiophens an TOPO-stabilisierte CdSe-Partikel.^[186] Da in diesem Fall lediglich ein Oligomer verwendet wird, ist die Aufreinigung der funktionalisierten Teilchen durch einfaches Ausfällen möglich.

Die Darstellung von Nanopartikeln in Gegenwart eines Polymers (s. Abb. 25B, S. 40) zur Synthese von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien wird häufig unter Verwendung von geeignet funktionalisierten (Co)Polymeren bzw. Blockcopolymeren durchgeführt. Beispiele finden sich bei der Synthese von Goldnanopartikeln in Poly(styrol)-*b*-poly(2-vinylpyridin)-Micellen^[10,187] oder in einem „anorganischen“ Poly(phosphazen)-Polymer,^[188] bei der Darstellung von Silbernanopartikeln in phosphinhaltigen Blockcopolymeren^[189] und von Platinteilchen in unterschiedlichen polaren Polymeren.^[190] CdS-Nanopartikel können beispielsweise in Poly(*N*-vinylcarbazol)^[191] und in hydrophilen Blockcopolymeren synthetisiert werden.^[192] Gegenüber dem Vermischen beider Komponenten bietet diese Methode den Vorteil, dass eine deutlich bessere Dispergierung der Nanopartikel im Polymer erreicht wird. Auch die Struktur der Hybridmaterialien ist in gewissem Rahmen kontrollierbar, da in den Micellen bzw. den Mikrodomänen der Blockcopolymeren beispielsweise gezielt nur ein Teilchen synthetisiert werden kann. Ein Nachteil dieser Methode ist darin zu sehen, dass die Nanopartikel nicht in der gleichen Qualität dargestellt werden können wie beim Einsatz von niedermolekularen Liganden. Zudem ist keine größenselective Fällung zur Aufreinigung des anorganischen Kerns möglich.

Anstelle von perfunktionalisierten können bei dieser Methode auch endfunktionalisierte Polymere als Liganden eingesetzt werden. Beispiele sind die Darstellung von Goldteilchen in thioolfunktionalisiertem Poly(ethylenglykol)^[193] bzw. Poly(styrol)^[194] und in thioolfunktionalisierten Polymeren, die über den RAFT-Mechanismus dargestellt wurden.^[195] CdS-Nanopartikel können z.B. in thioolfunktionalisiertem Poly(caprolacton) synthetisiert werden.^[196,197] Diese Methode ist vergleichbar dem „grafting to“-Mechanismus beim Vermischen der beiden Komponenten. Die Anbindung des Polymers an die Oberfläche ist bei dieser Art der Nanopartikelsynthese gut definiert, da jeweils nur eine Ankerstelle pro Polymer vorliegt. Diese sollte, wie auch beim „grafting to“-Mechanismus, kovalenter oder ionischer Natur sein, um trotz der minimalen Bindungsanzahl stabile Systeme erzeugen zu können. Da die Bindungsbildung bereits während der Darstellung der Partikel erfolgt,

werden häufig relativ stabile Systeme generiert. Ferner wird auf diesem Weg sichergestellt, dass sich nur polymere Liganden auf der Oberfläche befinden. Die Nachteile dieser Methode sind analog denen, die beim Einsatz von perfunktionalisierten Polymeren auftreten, und betreffen hauptsächlich die Qualität des anorganischen Kerns. Wie beim „grafting to“-Mechanismus ist die Abtrennung von freiem Polymer ebenfalls kaum möglich.

Ein Spezialfall dieser Methode ist die Darstellung von Nanopartikeln in Dendrimeren.^[198] Dabei wird insbesondere das kommerziell erhältliche Poly(amidoamin) zur Stabilisierung von Gold-^[199,200] und anderen Metallteilchen^[201] sowie CdS-Partikeln^[202] eingesetzt. Bei diesem Vorgehen gelten bezüglich der Vor- und Nachteile ähnliche Überlegungen wie bei der Verwendung von perfunktionalisierten Polymeren. Da die synthetisierten Teilchen jeweils nur in einem einzigen Dendrimermolekül lokalisiert sind, ist die Dispergierung in diesen Hybridmaterialien besser definiert als in den durch Einsatz von perfunktionalisierten Polymeren dargestellten.

Bei der Synthese des Polymers in Gegenwart der Nanopartikel (s. Abb. 25C, S. 40) können die beiden wichtigsten Nachteile der vorgenannten Darstellungsmöglichkeiten, die Agglomeratbildung bei dem Vermischen der beiden Komponenten und die mangelnde Qualität des anorganischen Kerns bei der Darstellung der Nanopartikel in Gegenwart eines Polymers, umgangen werden. Eine wesentliche Voraussetzung für eine Polymerisation in Gegenwart der Partikel ist, dass die Stabilität der Teilchen unter den Polymerisationsbedingungen gegeben ist. Für Methode C stehen eine Vielzahl an unterschiedlichen Varianten zur Verfügung, die in drei Fälle unterschieden werden können. Zum einen die Polymerisation in Gegenwart von Partikeln, die nicht am Reaktionsgeschehen beteiligt sind, die Polymerisation in Gegenwart von Partikeln, die reaktive Gruppen wie Monomereinheiten oder Kettenüberträger auf der Oberfläche tragen, und die Polymerisation, die durch Initiatorgruppierungen auf der Oberfläche der Partikel gestartet wird. Die erste Variante findet allerdings kaum Anwendung, da die Probleme einer mangelnden Dispergierung in diesem Fall ebenfalls gegeben sind. Eine ausreichende Verteilung der Teilchen kann lediglich erreicht werden, wenn eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen der Partikelstabilisierung und dem verwendeten Monomer vorliegt.^[203] Im speziellen Fall wurden beispielsweise mit Hexadecylamin und TOPO stabilisierte CdSe-Teilchen in einem Poly(laurylmethacrylat)-Netzwerk eingebettet.

Durch Verwendung von Partikeln, die mit Monomerfunktionalitäten bzw. reaktiven Gruppen auf der Oberfläche ausgestattet sind, können die Probleme einer mangelnden Dispergierung umgangen werden. Das gebildete Polymer wird dabei dadurch, dass die Monomerfunktionalitäten auf der Oberfläche als Comonomere bzw. die reaktiven Gruppen als Kettenüberträger fungieren, kovalent an die Partikel gebunden. Da die Initiierung und das Wachstum hauptsächlich über einen freien Mechanismus verläuft, liegt der Großteil des Polymers bei diesem Vorgehen jedoch ungebunden vor. Beispiele für diese Methode finden sich bei der Polymermodifizierung von Silica und anderen Metalloxidpartikeln,^[11,204] aber auch CdS-Teilchen mit Monomerfunktionalitäten auf der Oberfläche können mit Polymer modifiziert werden.^[205] Werden kleine Metalloxidcluster mit sechs bis zwölf Monomereinheiten in der Ligandenhülle eingesetzt, wirken diese bei der Polymerisation als Vernetzer.^[206] Die Ausbildung einer Silicathülle um Nanopartikel kann ebenfalls zu dieser Methode gezählt werden und findet unter anderem Anwendung bei Gold-^[207] und CdS-Teilchen.^[208] Neben einer Stabilisierung der Partikel, um beispielsweise weiterführende Messungen zu ermöglichen,^[209] erlaubt diese Methode auch die weitere Modifizierung der Teilchen.^[210,211]

Werden statt Monomereinheiten oder funktionellen Gruppen direkt Initiatoren auf der Oberfläche angebunden, liegt bei der anschließenden Polymerisation ein „grafting from“-Mechanismus vor. Diese Methode wurde erstmals von RÜHE et al. anhand einer freien radikalischen Polymerisation von planaren Substraten beschrieben.^[212-214] Wichtig ist bei der Anwendung dieses Mechanismus auf sphärische Teilchen eine feste Anbindung des Initiators an die Nanopartikeloberfläche, möglichst keine Kettenübertragung bzw. freie Initiierung zur Minimierung von freiem Polymer sowie bei empfindlichen Substraten die Möglichkeit einer schonenden Polymerisation. Mittlerweile sind unter Verwendung des „grafting from“-Mechanismus Hybridmaterialien über verschiedene Polymerisationsmechanismen ausgehend von unterschiedlichen Nanopartikeln darstellbar. So wurde diese Methode z.B. angewendet bei der ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*) von Gold- und CdSe-Nanopartikeln,^[215,216] bei der „lebend“ kationischen Polymerisation von Goldteilchen^[217] und bei der ROP (*Ring Opening Polymerization*) von Silica und CdS.^[218] Allerdings sind die aufgeführten Polymerisationsmechanismen beschränkt in der Wahl der Monomere. So eignet sich die ROMP-Polymerisation beispielsweise nur für Norbornene und die ROP in erster Linie für Lactone.

Beispiele für den Einsatz einer ATRP, die im Gegensatz zu den vorgenannten Polymerisationsmethoden in Bezug auf die verwendbaren Monomere wesentlich variabler ist, finden sich hauptsächlich bei planaren Oberflächen mit Silanolgruppen^[219-221] bzw. bei Goldsubstraten,^[222-224] die entsprechend modifiziert wurden. Nanopartikel, die über den ATRP-Mechanismus mit Polymer umhüllt wurden, sind z.B. Silica,^[225,226] Silsesquioxane,^[227,228] oxidische Cluster,^[229] Schichtsilicate,^[230] magnetische Nanopartikel^[231,232] und Gold.^[233-236] CdS-Partikel können mittels ATRP modifiziert werden,^[237] wenn sie vorher mit einer Silicathülle stabilisiert werden.* Die Vorteile dieser Methode liegen, wie die Aufzählung bereits zeigt, in der Möglichkeit zum Einsatz unterschiedlichster Substrate, wobei lediglich eine mögliche Initiatoranbindung und die Stabilität des Substrates limitierend sind, und in der Vermeidung von ungebundenem Polymer. Außerdem ist die Anzahl der Ketten pro Partikel in einem gewissen Rahmen einstellbar. Dazu kommen die prinzipiellen Vorteile der „lebend“ radikalischen Polymerisation wie die enge Molmassenverteilung und die Möglichkeit zur Darstellung von Blockcopolymeren, die auch auf Nanopartikeloberflächen gegeben ist. Die Anforderungen an die Darstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien bezüglich eines möglichst kontrollierten Aufbaus sind somit bei Einsatz der ATRP vollständig erfüllt.

Die Darstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien ist über eine Vielzahl von Methoden möglich. Je nach Anforderungsprofil an das Produkt reichen die Möglichkeiten vom einfachen Vermischen der Komponenten bis hin zur „grafting from“-Polymerisation. Der Einsatz des ATRP-Mechanismus ist dabei besonders geeignet, um hochwertige Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien zu synthetisieren.

* Die Ausstattung der CdS-Partikel mit einer Silicathülle macht diese Teilchen einer „normalen“ Silicatchemie zugänglich. Der Initiator wird bei diesem Vorgehen an die Silicathülle angebinden. Ein solches Procedere steht im Widerspruch zu den Zielvorgaben dieser Arbeit, in der eine direkte Anbindung des Initiators an den Halbleiterkern angestrebt ist.

4 Initiator-modifizierung von Nanopartikeln

4.1 Synthese eines geeigneten Initiators

4.1.1 Notwendige Strukturmerkmale des Initiators

Initiatoren, die für eine „grafting from“-Polymerisation geeignet sind, weisen verschiedene Strukturmerkmale auf. Zwingend erforderlich sind dabei eine Ankergruppe zur Anbindung des Moleküls an die Oberfläche und die Initiatorgruppierung selbst. Für verschiedene Oberflächen werden in der Regel unterschiedliche Ankergruppen benötigt. So werden z.B. Halogen- und Alkoxysilane zur Anbindung an Oberflächen mit Silanolgruppierungen, Phosphonsäurederivate hingegen für basische Oberflächen eingesetzt. Einige Beispiele für häufig verwendete Systeme sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Beispiele für Ankergruppen auf verschiedenen Oberflächen

Oberfläche	Ankergruppe
Si- bzw. SiO ₂ -Substrate	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{R} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{EtO} \\ \diagdown \\ \text{EtO}-\text{Si}-\text{R} \\ \diagup \\ \text{EtO} \end{array}$
Al ₂ O ₃ /FeO _x	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{R} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Schichtsilicate	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Me}-\text{N}^+-\text{R} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$
Edelmetalle	HS-R

Für Gold- und CdSe-Nanopartikel sind ebenfalls eine Reihe von oberflächenaktiven Substanzen bekannt. Zu nennen sind dabei hauptsächlich Phosphin-, Pyridin-, Amin- und Sulfonsäurefunktionalitäten. Da die stabilste Bindung zur Oberfläche in beiden Fällen von Thiolen ausgebildet wird, bei den Goldnanopartikeln aufgrund der hohen Affinität des Schwefels zu Edelmetalloberflächen, bei den CdSe-Nanopartikeln hingegen aufgrund des

Schwefeleinbau in das Kristallgitter, ist es vorteilhaft, eine Thiofunktionalität als Ankergruppe im Initiator-molekül zu verwenden.

Die Wahl einer geeigneten Initiator-gruppierung richtet sich entsprechend der Kriterien bei einer freien ATRP-Polymerisation hauptsächlich nach dem verwendeten Monomer. Dabei werden bevorzugt Verbindungen, die zum Monomer eine strukturelle Ähnlichkeit aufweisen, eingesetzt.^[16] Bei der Styrolpolymerisation finden so beispielsweise Benzyl- oder Phenylethylhalogenide, bei der Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten hingegen α -Halogenester als Initiatoren Verwendung.

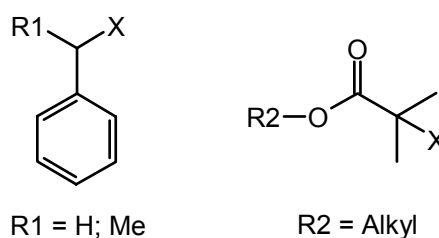


Abb. 26: Bei der freien ATRP-Polymerisation häufig verwendete Initiator-gruppierungen; X = Cl, Br

Aufgrund der thermischen Instabilität der Thiol-Substrat-Bindung bei Gold und CdSe-Nanopartikeln wird der Einsatz eines α -Halogenesters als Initiator-gruppierung als vorteilhaft angesehen, da die Polymerisation von Acrylaten bzw. Methacrylaten im Vergleich zu Styrol und Derivaten bereits bei niedrigerer Temperatur erfolgen kann.^[167,168] Die Verwendung eines α -Halogenesters als Initiator-gruppierung führt zusätzlich dazu, dass im Zielmolekül mit der Ester-gruppierung eine Bindung vorhanden ist, die leicht gespalten werden kann. Dieses ermöglicht eine einfache Abtrennung des aufgewachsenen Polymers durch Umesterung oder Verseifung, ohne dass die Zersetzung des Substrates notwendig ist. Mit Hilfe dieser spaltbaren Bindung können somit die einzelnen Polymerketten nach der Abtrennung einer geeigneten Charakterisierung zugeführt werden.*

Die für Goldnanopartikel beobachtete Ausbildung von SAMs (s. Kap. 3.2.2, S. 15 f) führt mit wachsender Kettenlänge des Thiols zu einer erhöhten Stabilität des gesamten Teilchens, wobei offensichtlich jenseits von zehn Methyleneinheiten nur noch eine geringe

* Goldnanopartikel können z.B. auch durch Iod zersetzt werden, was allerdings die Bildung des zum Thiol korrespondierenden Disulfids zur Folge hat und somit möglicherweise die Molmasse des abgespaltenen Polymers beeinflusst.

Stabilitätszunahme auftritt.^[238] Insofern ist der Einbau eines Alkylspacers mit einer entsprechenden Mindestlänge in das Zielmolekül geeignet, um eine möglichst große Stabilität der Goldnanopartikel zu gewährleisten. Für CdSe-Nanopartikel ist das Konzept der SAMs nicht bekannt, eine nachteilige Auswirkung auf die Stabilität der Teilchen bei Verwendung von länger-kettigen Molekülen ist jedoch nicht zu erwarten.

Ein für die „grafting from“-Polymerisation von Gold- und CdSe-Nanopartikeln geeigneter Initiator benötigt somit vier Strukturmerkmale. Dieses ist zum einen die Ankergruppe zur möglichst stabilen Anbindung des Moleküls an die Oberfläche, zum anderen die Initiator-kopfgruppe, die gleichzeitig als spaltbare Bindung dient. Zusätzlich führt der Einbau eines länger-kettigen Alkylspacers dazu, dass die Stabilität der Goldnanopartikel und evtl. auch der CdSe-Teilchen erhöht wird.*

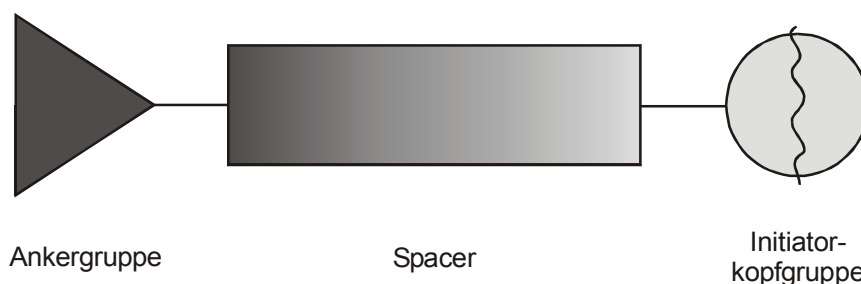


Abb. 27: Schematische Darstellung der Strukturmerkmale eines Initiators für die „grafting from“-Polymerisation bestehend aus Ankergruppe, Spacer und Initiator-kopfgruppe mit angedeuteter Sollbruchstelle

4.1.2 Synthese des Initiators

Die Synthese eines für die „grafting from“-Polymerisation von Nanopartikeln geeigneten Initiators wird ausgehend von 11-Brom-1-undecanol, in dem der Spacer mit einer Kettenlänge von 11 Methyleneinheiten bereits vorhanden ist, durchgeführt. Dabei wird in einer mehrstufigen Reaktionsfolge die Br-Gruppierung unter Verwendung von Thioharnstoff zum entsprechenden Thiol und anschließend zum korrespondierenden Disulfid **1** umgesetzt.

* Im Fall der CdSe-Teilchen sind dem Autor keine Untersuchungen diesbezüglich bekannt. Die Annahme einer höheren Stabilität beruht lediglich auf einer möglichen Analogie zu den Goldnanopartikeln.

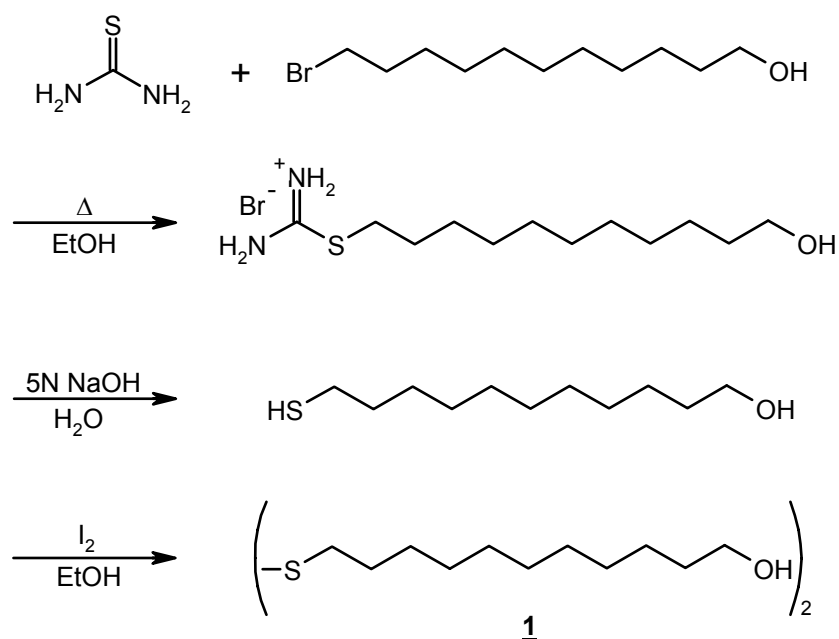


Abb. 28: Darstellung von Di-(11-hydroxyundecyl)disulfid 1

Die Umsetzung zum Disulfid 1 entspricht dabei einer Schützung der Thiolgruppe, was für die Einführung der ATRP-Initiatorgruppierung über eine Veresterung der Alkoholfunktionalität notwendig ist. Zur Veresterung wird 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid eingesetzt, wodurch direkt die α -Bromestergruppierung im Molekül 2 etabliert wird.

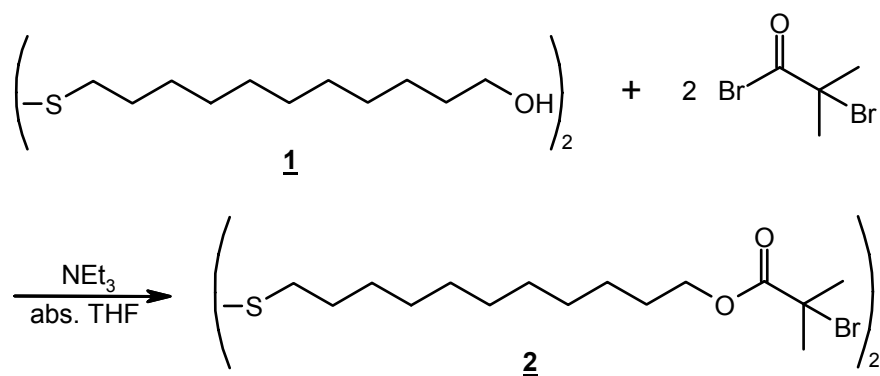


Abb. 29: Darstellung von Di-(11-(2-brom-2-methylpropionat)undecyl)disulfid 2

Die anschließende Entschützung der Thiolgruppe durch Spaltung der Disulfidbindung generiert mit der Verbindung 3 bereits das gewünschte Zielmolekül. Dieses besitzt mit der Thiofunktionalität eine Ankergruppe sowohl für Gold- als auch für CdSe-Nanopartikel, mit der α -Bromestergruppierung eine Initiatoreinheit für die ATRP sowie eine spaltbare Bindung und einen Alkylspacer zur Ausbildung von SAMs.

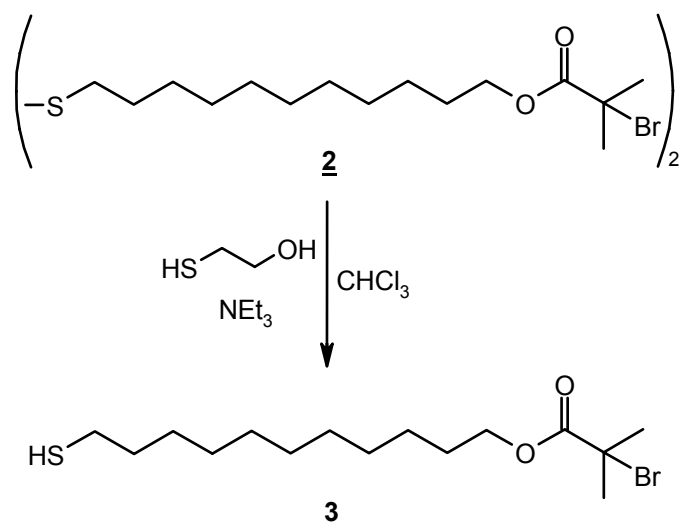


Abb. 30: Darstellung von 11-(2-Brom-2-methylpropionat)-1-undecanthiol **3**

4.2 Initiatormodifizierung von Goldnanopartikeln

Die Oberflächenmodifizierung von Goldnanopartikeln kann entsprechend Kap. 3.2.3 (S. 17 ff) auf drei unterschiedliche Arten durchgeführt werden. Zu nennen sind die *in situ*-Funktionalisierung während der Synthese der Partikel, Platzwechselforgänge und Kupplungsreaktionen mit funktionellen Gruppen in der Hülle der Partikel. Die Einführung der ATRP-Initiatorgruppierung über Kupplungsreaktionen wird in dieser Arbeit nicht in Betracht gezogen, da Störungen, die durch das Vorhandensein von nicht vollständig abreagierten funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Teilchen hervorgerufen werden könnten, ausgeschlossen werden sollen. Auch die *in situ*-Funktionalisierung ist in diesem Fall keine geeignete Methode zur Darstellung von initiatorderivatisierten Goldnanopartikeln, da das 11-(2-Brom-2-methylpropionat)-1-undecanthiol **3** unter den Bedingungen der Nanopartikelsynthese über den notwendigen Reaktionszeitraum nicht vollständig stabil ist. Somit bleibt als einzige Möglichkeit zur Darstellung von initiatorfunktionalisierten Goldnanopartikeln die Durchführung von Platzwechselforgängen, was die Synthese von für diese Vorgehensweise geeigneten Goldteilchen voraussetzt.

4.2.1 Darstellung von Goldnanopartikeln

Kriterien zur Auswahl geeigneter Goldnanopartikel

Bei der Synthese von Goldnanopartikeln, die bei den anschließenden Platzwechsellvorgängen Verwendung finden, werden zwei unterschiedliche Ziele verfolgt. Das erste ist eine möglichst enge Größenverteilung der Goldteilchen, da so ihre physikalischen Eigenschaften genau definiert sind und eine exakte und einfache Einordnung von Messergebnissen ermöglicht wird. Außerdem würde eine breite Verteilung durch die mit der Größe stark variierende Anzahl von Liganden auf der Partikeloberfläche eine erhöhte Polydispersität der polymerumhüllten Teilchen induzieren. Das zweite Ziel ist eine möglichst große Stabilität der Partikel, wodurch das Auftreten von Agglomerationsprozessen weitestgehend verhindert werden soll. Eine Agglomeration der Teilchen bei den nach der Nanopartikelsynthese folgenden Schritten wäre in zweierlei Hinsicht nachteilig. Zum einen verändern sich die physikalischen Eigenschaften des Goldkerns durch eine Teilagglomeration unkontrolliert, zum anderen geht eine Agglomeration stets einher mit einer Desorption von Liganden. Dieses würde bei der nachfolgenden „grafting from“-Polymerisation die Bildung von freiem Polymer bedingen, was zu vermeiden ist.*

Die aufgeführten Ziele können durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen bei der Nanopartikeldarstellung und Einsatz eines geeigneten Liganden erreicht werden. Der Ligand sollte, unter Berücksichtigung des Konzepts der SAMs, mit dem Initiator **3** hinsichtlich der Konturlänge nahezu übereinstimmen, um die möglichst effektive Ausbildung einer Monoschicht zu ermöglichen. 1-Dodecylthiol erfüllt diese Eigenschaft, da die Initiatoreinheit des Moleküls **3** bei Verwendung dieses Thiols nicht durch die Alkylketten abgeschirmt wird, sondern vielmehr an der Peripherie der Hülle frei zugänglich ist. Außerdem wird die Synthese von möglichst kleinen Partikeln als vorteilhaft angesehen, weil große Vertreter thiolstabilisierter Goldnanopartikel (ab etwa 5 nm) eine im Vergleich zu kleineren Teilchen geringere Stabilität aufweisen.^[43] Zudem hat die Darstellung von möglichst kleinen Teilchen den Vorteil, dass nur das Wachstum von größeren Partikeln minimiert werden muss, um eine relativ enge Größenverteilung zu erreichen.

* Eine detaillierte Betrachtung über die Bildung von freiem Polymer und die Stabilität von Nanopartikeln wird in Kap. 5.1.1 (S. 84 ff bzw. S. 93 ff) dargestellt.

Synthese und Untersuchung von dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln

Entsprechend der genannten Vorgaben wird die Synthese von dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1** nach der Methode von BRUST et al. (s. Abb. 7, S. 10) durchgeführt. Die Darstellung von kleinen und somit stabilen Teilchen wird durch geeignete Wahl des Gold-Thiol-Verhältnisses, der Zugabegeschwindigkeit des Reduktionsmittels und der Reaktionsdauer erreicht.^[44,45] Alle in dieser Arbeit verwendeten dodecylderivatisierten Goldnanopartikel werden unter identischen Reaktionsbedingungen hergestellt. Die Qualität der jeweiligen Teilchen in Bezug auf Größe und Größenverteilung sowie Reinheit ist dabei so gleichbleibend, dass in den nachfolgenden Messungen keine Unterschiede zwischen den einzelnen Chargen festgestellt werden konnten.

Die Untersuchung der Nanopartikel erfolgt standardmäßig mittels UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektroskopie sowie TGA. Diese drei Methoden zusammen sind, wie im Folgenden gezeigt wird, ausreichend, um die Eigenschaften der Goldteilchen hinreichend zu beschreiben. Zusätzlich werden einzelne Chargen mittels AUZ (Analytischer Ultrazentrifuge) und TEM untersucht, wodurch die Ergebnisse der Standarduntersuchungen sinnvoll ergänzt werden. Im UV/Vis-Spektrum wird dabei für die dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** eine völlig strukturlose Absorption erhalten, die bereits bei ca. 900 nm beginnt und dann exponentiell ansteigt (s. Abb. 31). Dieses Verhalten ist typisch für Goldteilchen mit einem Durchmesser < 2 nm, bei denen keine Anzeichen für die Entwicklung einer Oberflächenplasmonenbande bei 520 nm mehr zu finden sind.^[26] Da bereits bei Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 2 nm diese Entwicklung einsetzt, kann davon ausgegangen werden, dass nur ein sehr geringer Anteil der auf die oben beschriebene Weise dargestellten Nanopartikel einen Durchmesser von > 2 nm aufweist. Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Goldnanopartikel liefert somit bereits eindeutige Hinweise darauf, dass beide Synthesziele, ein kleiner Durchmesser und damit eine hohe Stabilität als auch eine enge Größenverteilung der Teilchen, realisiert sind. Allerdings ist trotz des hohen Informationsgehaltes dieser Messung eine Aussage bzgl. der mittleren Größe der Partikel und der Abwesenheit von niedermolekularen Verunreinigungen nicht möglich.

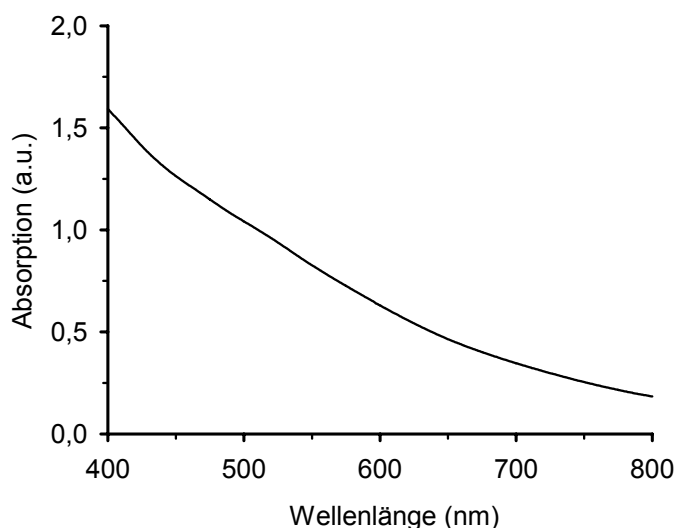


Abb. 31: UV/Vis-Spektrum der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** in Toluol; das Spektrum wurde bei 520 nm auf eine Absorption von 1 normiert.

Ein indirekter Hinweis auf diese Eigenschaften ergibt sich aus der thermogravimetrischen Analyse der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** (s. Abb. 32). Dabei wird ausgenutzt, dass der organische Anteil bei kleinen Goldnanopartikeln relativ empfindlich im Hinblick auf ihre Größe ist (s. Tab. 1, S. 16). Je kleiner die Teilchen sind, desto größer wird der prozentuale Anteil der Oberflächenatome und somit auch der Liganden. Bei sehr kleinen Partikeln mit Dodecylthiolhülle ergibt sich entsprechend der Literatur ein organischer Gewichtsanteil von deutlich über 30 %.^[44] Die nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Goldnanopartikel **A1** weisen bei der TGA-Messung jeweils einen organischen Anteil von annähernd 30 % auf. Das Maximum des Massenverlustes liegt bei ca. 280 °C, was ungefähr dem Siedepunkt des freien Dodecylthiols entspricht. Eine Aussage über die thermische Stabilität der Gold-Schwefel-Bindung ist somit nicht möglich. Die Ergebnisse der TGA zeigen eine im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gute Übereinstimmung zwischen den einzelnen Chargen.

Werden die Angaben bezüglich des organischen Anteils der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel aus Tab. 1 (S. 16) und zusätzlich eine monomodale Größenverteilung der untersuchten Teilchen zu Grunde gelegt, so kann die mittlere Größe der Partikel relativ genau abgeschätzt werden. Nanopartikel mit einem Kern bestehend aus 140 Goldatomen und einer Hülle aus 53 Dodecylthiolmolekülen weisen demnach einen organischen Anteil von 27,9 % auf, bei einem Au₁₁₆-Kern, der interessanterweise ebenfalls von 53 Dodecylthiolmolekülen stabilisiert wird, beträgt dieser bereits 31,8 %.

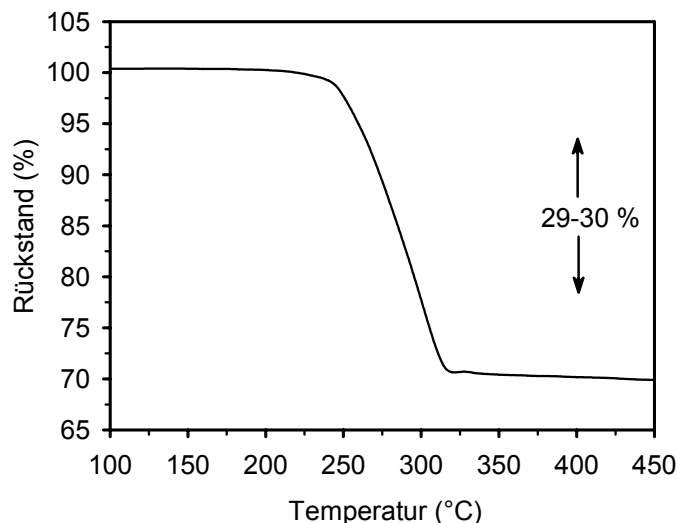


Abb. 32: Thermogravimetrische Analyse der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1**

Die Durchmesser dieser beiden Teilchen betragen 1,6 bzw. 1,4 nm.^[44] Die mittlere Größe der Goldnanopartikel **A1** sollte nun aufgrund des organischen Anteils von 29 - 30 % zwischen diesen beiden Werten bei ca. 1,5 nm liegen. Für ein durchschnittliches Goldteilchen wird außerdem unter der Annahme, dass sich bei diesem ebenfalls 53 Liganden in der Hülle befinden, mit einem organischen Anteil von 30 % eine Strukturformel von $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{53}$ erhalten. Dieses als Näherung an die mittlere Zusammensetzung anzusehende $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{53}$ -Nanopartikel wird im Verlauf dieser Arbeit als Basis für weiterführende Berechnungen wie z.B. der Initiatorbelegungsichte oder der Initiatoreffizienz verwendet.

Zusätzlich kann mit Hilfe des organischen Anteils aus der TGA das Verhältnis des Volumens des Goldkerns zum Hüllenvolumen berechnet werden. Unter der Annahme, dass die Dichte des Goldkerns und der Hülle mit der Dichte von Gold im Feststoff ($19,32 \text{ g/cm}^3$) bzw. von freiem Dodecylthiol ($0,845 \text{ g/cm}^3$) übereinstimmt, ergibt sich dieses Verhältnis für einen organischen Anteil von 30 % entsprechend Gleichung 1 (S. 96) zu ca. 1:10.* Mit Hilfe dieses Verhältnisses sollte bei gegebenem Kernradius theoretisch eine Berechnung des Radius des Gesamteilchens möglich sein. Für einen Kernradius von 0,75 nm wird allerdings eine Hüllendicke von nur 0,92 nm bzw. ein Gesamtradius des Teilchens von 1,67 nm erhalten. Die berechnete Dicke der Hülle weicht somit deutlich von der Konturlänge des Dodecylthiols, die bei ca. 1,9 nm liegt,^[44] ab. Mögliche Ursachen sind

* Die Grundlagen für diese und noch folgende Berechnungen werden in Kap. 5.1.1 (S. 96 ff) erläutert.

zum einen, dass im Fall der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** keine SAMs vorliegen, sondern die Alkylketten auf der Oberfläche eine flachere Konformation einnehmen. Diese Annahme wird allerdings durch Literaturergebnisse eindeutig widerlegt.^[68,70] Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die angenommene Dichte der Hülle deutlich zu hoch angesetzt ist. Trifft nämlich die in Kap. 3.2.2 (S. 16) getroffene Überlegung, dass sich die Alkylketten auf den einzelnen Kristallflächen des Goldkerns zu Bündeln zusammenschließen, zu, bedingt dieses automatisch ein Totvolumen zwischen den einzelnen Bündeln. In dem mit Gleichung 1 berechneten Volumenverhältnis wird jedoch aufgrund der verwendeten Dichte nur die Summe aller „Bündelvolumina“, nicht jedoch das Gesamtvolumen der Hülle berücksichtigt. Um das Gesamtvolumen der Hülle berechnen zu können, wäre die Verwendung einer korrigierten Dichte, die über die Dichte der Bündel und des Totvolumens mittelt, notwendig. Aufgrund der vorliegenden Daten kann hier jedoch keine sinnvolle Annahme getroffen werden, so dass die tatsächliche Dicke der Hülle nicht berechnet werden kann. Sollte diese der Konturlänge des Dodecylthiols von 1,9 nm entsprechen, ergäbe sich für die Dichte der Hülle ein Wert von nur 0,192 g/cm³. Daraus folgt zwanglos, dass die Hülle zu ca. 23 % aus Bündeln des Dodecylthiols und zu ca. 77 % aus Totvolumen besteht. Schon eine angenommene Dicke der Hülle von nur noch 1,5 nm würde jedoch zu einer korrigierten Dichte von 0,319 g/cm³ und einem Totvolumen in der Hülle von nur noch ca. 62 % führen.

Die vorangehenden Berechnungen basieren einzig auf dem mittels TGA bestimmten organischen Anteil der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1**. Gestützt werden sie jedoch durch eine im Rahmen einer AUZ-Untersuchung durchgeführte Bestimmung der Dichte der Teilchen mittels KRATKY-Dichtewaage.* Dabei ergibt sich die Gesamtdichte der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** zu 2,52 g/cm³. Wird mit Hilfe dieser Dichte entsprechend Gleichung 2 (S. 97) wiederum das Verhältnis der Volumina berechnet, ergibt sich ebenfalls ein Wert von 1:10. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung mit dem über den organischen Anteil berechneten Volumenverhältnis ist somit davon auszugehen, dass dieses Verhältnis kaum fehlerbehaftet ist.

Die AUZ-Untersuchung selbst zeigt eine enge Teilchengrößenverteilung der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** mit einem unimodalen Verlauf. Die charakteristischen

* KRATKY-Dichtewaagemessungen und Untersuchungen mit der AUZ wurden von Dr. Walter Mächtle und Mitarbeitern in der Abteilung Polymerphysik/Festkörperphysik der BASF AG, D-67056 Ludwigshafen durchgeführt.

Durchmesser der Partikel ergeben sich zu $D_{10/50/90} \% = 2,5/3,3/4,2$ nm, wobei diese Werte das gesamte Teilchen einschließlich Hülle beschreiben. Die daraus berechenbare Teilchengrößenverteilung ergibt sich nach $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ zu 0,51. Interessanterweise stimmt der D_{50} -Wert von 3,3 nm sehr genau mit dem für eine Hüllendichte von $0,845 \text{ g/cm}^3$ berechneten Gesamtradius des Teilchens von 1,67 nm überein. Dieses ist möglicherweise ein Hinweis darauf, dass die dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** im Gegensatz zum Feststoff in Lösung keine SAMs ausbilden. Der angenommene mittlere Durchmesser des Goldkerns von unter 2 nm wird durch diese Messung ebenfalls bestätigt.

Die hohe Stabilität und gute Löslichkeit dieser Teilchen in üblichen organischen Lösungsmitteln erlauben die Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.^[70] Durch den hohen organischen Anteil von etwa 30 % können die Nanopartikel unter normalen Messbedingungen untersucht werden. Die Anbindung der Thiolmoleküle an die Goldoberfläche führt dabei zu einer veränderten Spinrelaxation der Protonen in der Alkylkette, was sich in stark verbreiterten Signalen widerspiegelt. Dieser Effekt bietet die Möglichkeit, niedermolekulare Verunreinigungen, wie z.B. freies Dodecylthiol oder das als Phasentransferkatalysator bei der Synthese der Nanopartikel eingesetzte Tetraoctylammoniumbromid, anhand ihrer scharfen Signale zu erkennen bzw. ihre Anwesenheit auszuschließen. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der dodecylderivatisierten Goldteilchen **A1** zeigt zwei verbreiterte Singulets, die auf die endständige Methylgruppe ($\delta = 0,98$ ppm) und auf die Methylengruppen der Dodecylkette ($\delta = 1,40$ ppm) zurückzuführen sind (s. Abb. 33). Die Thiolmethylengruppe ist aufgrund der veränderten Spinrelaxation nur als sehr schwaches und stark verbreitertes Signal bei ungefähr $\delta = 2,30$ ppm zu erkennen. Die Abwesenheit von scharfen Signalen zeigt, dass keine niedermolekularen Verunreinigungen vorhanden sind. Zusätzlich kann hieraus gefolgert werden, dass die Dodecylthiolmoleküle auf der Oberfläche keinen dynamischen Prozessen im Hinblick auf ein Gleichgewicht mit freien Molekülen in Lösung unterliegen. Dieses Ergebnis ist bedeutend, da der Mechanismus der geplanten „grafting from“-Polymerisation durch dynamische Prozesse der Thiolmoleküle empfindlich gestört würde. Erst durch die feste Anbindung der Thiolgruppe an das Gold ist der geplante Polymerisationsmechanismus realisierbar.

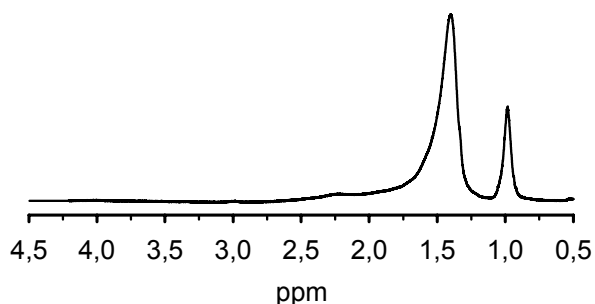
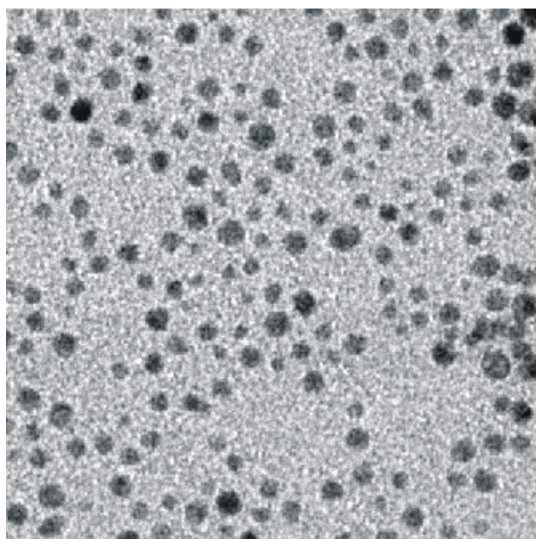


Abb. 33: ^1H -NMR-Spektrum der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** in d_6 -Benzol

Die beschriebenen Untersuchungsmethoden zusammen sind ausreichend, um einen realistischen Eindruck sowohl von der Größe und in geringerem Maße von der Größenverteilung als auch von der Reinheit der dargestellten Partikel zu gewinnen. Eine Charge wird zusätzlich mittels TEM vermessen, um die indirekten Hinweise auf die Größe der Teilchen durch ein bildgebendes Verfahren zu bestätigen.* Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung zwischen den einzelnen Chargen bei den anderen Untersuchungsmethoden ist davon auszugehen, dass die TEM-Aufnahmen wiederum typisch für alle durchgeführten Synthesen sind.



10.0 nm

Abb. 34: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1**

* Die TEM-Aufnahmen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg von Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski angefertigt.

Eine manuell vorgenommene Auswertung der Aufnahmen ergibt, dass ca. 75 - 80 % der Teilchen einen Durchmesser < 2 nm aufweisen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Partikel unter 2 nm aufgrund ihres geringen Kontrastes bereits schlecht zu detektieren sind und somit eine Überschätzung des Anteils der größeren Teilchen auftreten kann.^[53] Auch Agglomerationsprozesse sind durch den hohen Energieeintrag während der Messung nicht auszuschließen. Beispiele hierfür sind am rechten Rand der Aufnahme zu sehen. Der tatsächliche Anteil der Teilchen mit einem Durchmesser < 2 nm dürfte folglich höher liegen. Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen führen somit zu einer Bestätigung der Ergebnisse der vorangehenden Untersuchungen.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen mittels UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie TGA, AUZ und TEM zeigen, dass die nach der beschriebenen Methode dargestellten dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** zum überwiegenden Teil einen Durchmesser von unter 2 nm aufweisen, wobei der mittlere Durchmesser bei ca. 1,5 nm liegt. Ein $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{53}$ -Teilchen wird als durchschnittlicher Vertreter der synthetisierten Nanopartikel angenommen. Die Teilchen können frei von niedermolekularen Verunreinigungen dargestellt werden.

4.2.2 Initiator-modifizierte Goldnanopartikel

Synthese von initiator-modifizierten Goldnanopartikeln

Wie zu Beginn von Kap. 4.2 (S. 50) bereits erläutert, erfolgt die Initiator-modifizierung der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** über Platzwechsellvorgänge (s. Abb. 35). Dabei wird eine Lösung der Teilchen in schwefelfreiem und entgastem Toluol bei einer Konzentration von ca. 2 mg/mL mit dem freien Thiolinitiator **3** umgesetzt. Das Ausmaß der Funktionalisierung wird über die Eduktkonzentrationen gesteuert, wobei der tatsächliche Grad der Funktionalisierung aufgrund des nur unvollständig möglichen Austausches des Dodecylthiols unter dem eingestellten Wert bleibt.^[85] Zu dieser Vorgehensweise ist anzumerken, dass von vornherein keine vollständige Funktionalisierung der Nanopartikel mit dem Initiator **3** angestrebt wurde, da die Einführung der im Gegensatz zur reinen Alkylkette polareren funktionellen Gruppe eine Veränderung des Löslichkeitsverhaltens bewirkt. Diese Veränderung führt dazu, dass Partikel mit einem zu hohen Anteil des

Initiatormoleküls **3** eine merkliche Löslichkeit sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln zeigen, wodurch eine einfache Aufreinigung der Nanopartikel **A2** ohne deutliche Verluste unmöglich wird. So sind Partikel mit einem Verhältnis des Thiolinitiators **3** zu Dodecylthiol von 1:3 noch relativ gut zu handhaben, während bei einem Verhältnis von 1:2 die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln bereits deutlich gegeben ist. Daher werden die Eduktkonzentrationen so gewählt, dass ein Verhältnis von etwa 1:3 auf der Oberfläche erreicht wird. Dabei ist auf der anderen Seite zu berücksichtigen, dass der Grad der Initiatorfunktionalisierung möglichst hoch sein sollte, um eine geschlossene Polymerhülle und eine für eine ATRP-Polymerisation ausreichende Initiatorkonzentration ohne Zusatz von freiem Initiator zu erreichen.

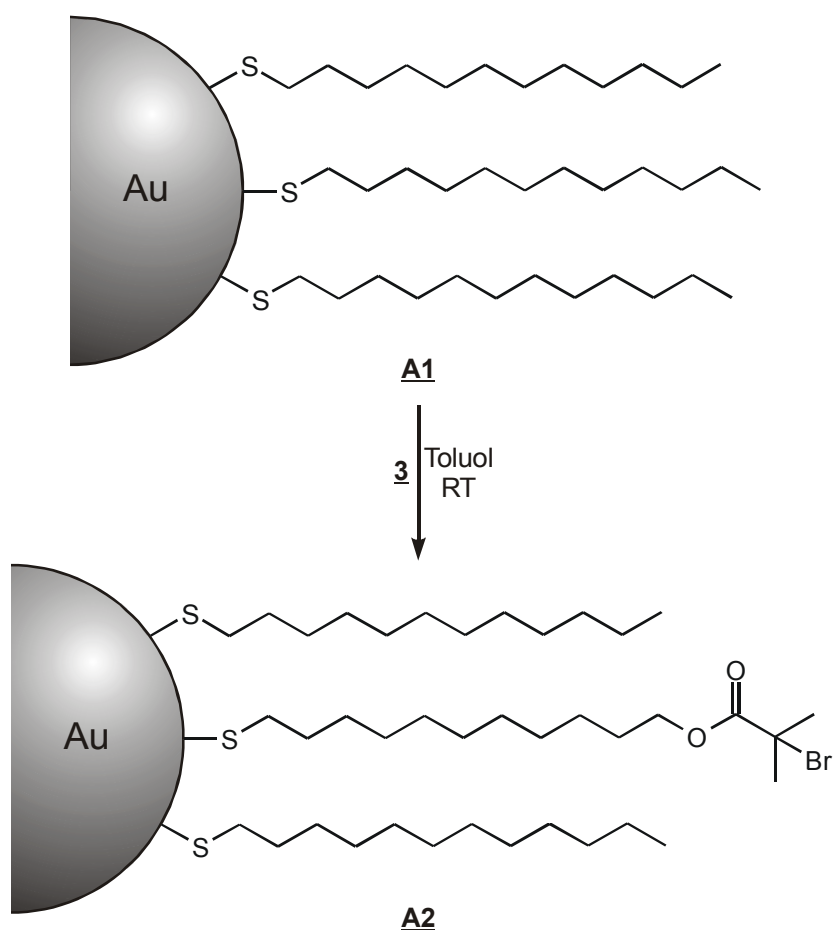


Abb. 35: Schematische Darstellung der Initiatormodifizierung von dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln mit Verbindung **3**

Dieses soll am Beispiel einer in dieser Arbeit durchgeführten Synthese erläutert werden. Bei 556 mg Goldnanopartikeln **A1** befinden sich, unter Annahme eines organischen Anteils

von 30 % und einer Molmasse des Dodecylthiols von 202,4 g/mol, etwa 0,82 mmol Ligand auf der Oberfläche. Die zugesetzte Menge von 125 mg des Thiolinitiators **3** entspricht bei einer Molmasse von 353,4 g/mol ca. 0,35 mmol. Daraus folgt ein Verhältnis von freiem Initiator zu oberflächengebundenem Dodecylthiol von ca. 1:2,3. Das tatsächliche Verhältnis, das nach Aufarbeitung der Partikel **A2** auf der Oberfläche gefunden wird, beträgt lediglich 1:3,2.*

Untersuchung der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2**

Die bei der Untersuchung der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** angewendeten Methoden sind ebenfalls für die Bestimmung der Eigenschaften der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** geeignet. Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung zeigt dabei ebenfalls eine völlig strukturlose Absorption, bei der kein Hinweis auf eine sich entwickelnde Oberflächenplasmonenbande zu erkennen ist. Ein Vergleich der beiden Messungen ergibt, dass zwischen den Spektren fast kein Unterschied besteht.

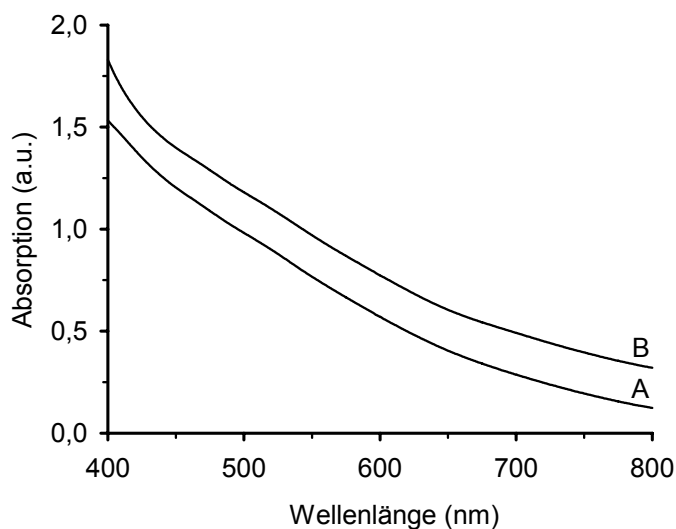


Abb. 36: UV/Vis-Spektren der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** (A) und der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** (B) in Toluol; die Spektren wurden bei 520 nm auf eine Absorption von 1 normiert und anschließend voneinander abgesetzt.

Da die UV/Vis-Spektroskopie sehr empfindlich auf Veränderungen des Goldkerns reagiert, ist davon auszugehen, dass die Platzwechsellvorgänge keinen Einfluss auf den Goldkern

* Eine detaillierte Herleitung dieses Verhältnisses wird bei der thermogravimetrischen Analyse und der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Partikel auf S. 61 ff beschrieben.

ausüben. Damit gelten die für die dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** gemachten Annahmen hinsichtlich der Größe und der Größenverteilung auch für die initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2**.

Die thermogravimetrische Analyse der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** zeigt einen gegenüber den dodecylderivatisierten Teilchen **A1** leicht erhöhten organischen Anteil von 34 % (s. Abb. 37). Der Massenverlust beginnt bereits bei einer geringeren Temperatur, was auf die gegenüber der reinen Alkylkette thermisch labilere funktionelle Gruppe zurückzuführen ist. Der höhere organische Anteil kann auf die größere Molmasse des Initiators **3** im Vergleich zum Dodecylthiol zurückgeführt werden. Wird ein 1:1-Austausch des Dodecylthiols gegen den Thiolinitiator bei den Platzwechselfvorgängen vorausgesetzt, kann mit Hilfe des veränderten organischen Anteils die Anzahl der Initiatorgruppierungen auf der Oberfläche entsprechend Gleichung 3 (S. 97) berechnet werden. Dabei wird ein Wert von ca. 14 erhalten, was bedeutet, dass noch 39 Dodecylthiolmoleküle auf der Oberfläche vorhanden sind. Die Teilchen können somit der oben verwendeten Nomenklatur folgend als $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{39}(\mathbf{3})_{14}$ beschrieben werden.

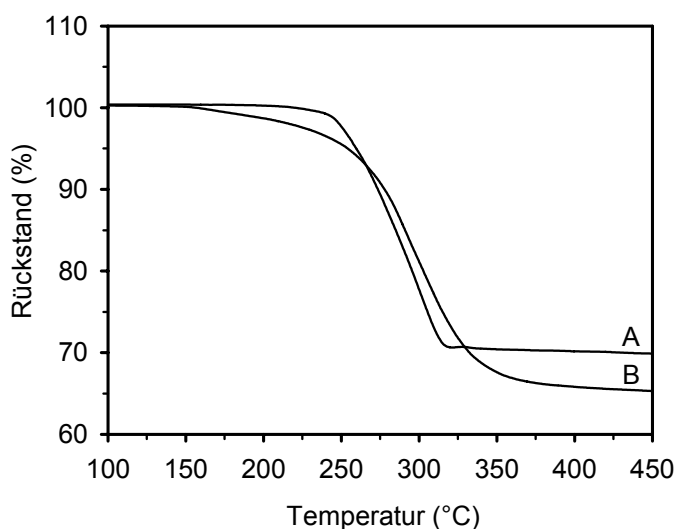


Abb. 37: Thermogravimetrische Analyse der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** (A) und der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** (B)

Das Verhältnis von Initiator- zu Dodecylthiolmolekülen läge auf der Oberfläche demnach bei ca. 1:2,8. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass bereits geringe Abweichungen des organischen Anteils eine große Auswirkung zeigen. So werden z.B. für

einen organischen Anteil von 33,5 % nur noch 12,5 Initiatorgruppierungen pro Partikel errechnet, woraus ein Verhältnis von 1:3,2 folgt. Die Anwesenheit von niedermolekularen Verunreinigungen kann mit dieser Messmethode nicht definitiv ausgeschlossen werden.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** zeigt 4 verbreiterte Singulets, von denen die Signale bei $\delta = 0,99$ und $\delta = 1,40$ ppm bereits aus der Untersuchung der dodecyl-derivatisierten Teilchen **A1** bekannt sind. Da der Großteil der Liganden immer noch von den Dodecylthiolmolekülen gestellt wird, treten diese Signale annähernd unverändert auf. Die im Vergleich zu Abb. 33 (S. 57) neu beobachteten Signale bei $\delta = 1,81$ und $\delta = 4,08$ ppm können den Methylgruppen der Bromisobuttersäureeinheit $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ bzw. der Estermethylen-Gruppe CO_2CH_2 des Initiators **3** zugeordnet werden. Dieses ist der erste direkte Hinweis auf das Vorliegen von Initiatorgruppierungen in der Hülle der Nanopartikel.

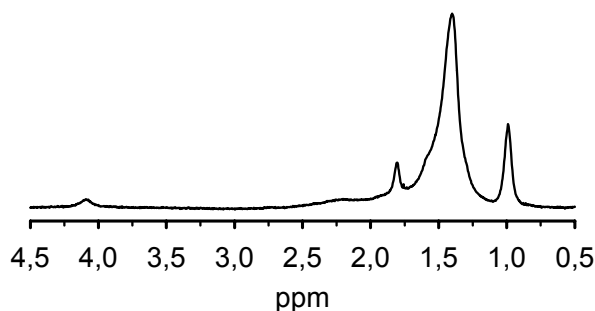


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** in d_6 -Benzol

Die Thiolmethylengruppe ist, wie auch im Spektrum der dodecyl-derivatisierten Teilchen **A1**, nur als sehr schwaches und stark verbreitertes Signal bei $\delta \sim 2,20$ ppm zu erkennen. Das Fehlen von scharfen Signalen gerade im Bereich dieser Methylengruppe ist ein eindeutiger Hinweis auf die Abwesenheit von niedermolekularen Verbindungen und damit auch von freiem Initiator **3**. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Initiator ausschließlich auf der Oberfläche immobilisiert ist und keine Beeinflussung der anschließenden Polymerisation durch freien Initiator zu erwarten ist.

Über die Integrale der einzelnen Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist ebenfalls eine einfache Berechnung des Verhältnisses von Initiator **3** zu Dodecylthiol auf der Oberfläche der Partikel möglich. Dazu werden die Integrale der Signale bei $\delta = 4,08$ und $\delta = 0,99$ ppm ins

Verhältnis gesetzt, die auf die Estermethylen-Gruppe des Initiators bzw. die endständige Methylgruppe des Dodecylthiols zurückzuführen sind. Diese überschneiden sich nicht mit anderen Signalen, so dass eine relativ genaue Berechnung möglich wird. Das Integralverhältnis, das auf diese Weise erhalten wird, beträgt 1:3,2 und ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Berechnung auf Grundlage der TGA-Messung. Entsprechend dieses Verhältnisses können die initiatorfunktionalisierten Goldnanopartikel **A2** als $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{40,5}(\mathbf{3})_{12,5}$ beschrieben werden, pro Teilchen sind also im Durchschnitt 12,5 Initiatorgruppierungen auf der Oberfläche angebunden. Dieses Integralverhältnis ist deutlich genauer als die Berechnung auf Grundlage der TGA und wird deswegen im weiteren Verlauf ausschließlich zur Charakterisierung der Partikel verwendet.

Zusammenfassung

Die initiatormodifizierten Goldnanopartikel **A2** können frei von niedermolekularen Verunreinigungen über Platzwechselforgänge dargestellt werden. Der Goldkern erfährt bei dieser Synthese keinerlei Veränderung hinsichtlich Größe und Größenverteilung. Typische Vertreter dieser Teilchen können als $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{40,5}(\mathbf{3})_{12,5}$ beschrieben werden, wobei die Anzahl der Initiatorgruppierungen auf der Oberfläche über die Eduktkonzentrationen eingestellt werden kann.

4.3 Initiatormodifizierung von CdSe-Nanopartikeln

Auswahl geeigneter CdSe-Nanopartikel

Die in Kap. 3.3.1 (S. 21 ff) beschriebenen Darstellungsmöglichkeiten für CdSe-Nanopartikel sind nicht geeignet, um initiatormodifizierte Teilchen zu synthetisieren. Somit ist, wie bereits im Fall der Goldnanopartikel, eine postpräparative Funktionalisierung zur Erzeugung der Initiatorgruppierungen in der Hülle erforderlich. Die dabei anwendbaren Methoden werden in entscheidender Weise von den als Ausgangssubstanz eingesetzten CdSe-Teilchen bestimmt (s. Kap. 3.3.2, S. 24 ff). Da allerdings von den bekannten Methoden zur postpräparativen Oberflächenmodifizierung keine vollständig auf das hier vorliegende Problem übertragbar ist, sei es, dass sie für wasserlösliche Partikel optimiert sind oder eine Lagerung der Teilchen im reinen Liganden erforderlich machen, ist eine

geeignete Anpassung erforderlich. Aus diesem Grund sollten die als Ausgangssubstanz eingesetzten CdSe-Nanopartikel auf unterschiedlichen Wegen zu modifizieren sein, da a priori nicht bekannt ist, welche Methode geeignet sein könnte. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Qualität der modifizierten CdSe-Partikel sowohl von der Ausgangssubstanz als auch von der Modifizierungsmethode abhängig ist. Die optimale Zielverbindung sollte dabei, analog zu den Goldnanopartikeln, möglichst frei von niedermolekularen Verunreinigungen und in ausreichender Stabilität dargestellt werden können. Die Verwendung von TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln als zu modifizierende Teilchen stellt sich als ideal dar, da für diese im Gegensatz zu anderen CdSe-Teilchen eine Reihe von unterschiedlichen Methoden zur Oberflächenmodifizierung bekannt ist, die bevorzugt die Funktionalisierung mit Thiolmolekülen gestatten. Weiterhin können sie in sehr guter Qualität und enger Größenverteilung synthetisiert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel **C1** werden zusätzlich durch größenfraktionierte Fällung gereinigt und weisen im UV/Vis-Spektrum ein deutliches erstes Absorptionsmaximum bei ca. 540 nm bzw. im Fluoreszenzspektrum eine scharfe Emission bei ca. 555 nm auf.* Aus diesen Ergebnissen kann die Größe der CdSe-Partikel zu ca. 3,6 nm abgeschätzt werden.^[124]

Platzwechsellvorgänge an TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln C1

Die Platzwechsellvorgänge an TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln **C1** werden unter Verwendung eines Gemisches des Thiolinitiators **3** mit Dodecylthiol im Verhältnis von etwa 1:3 durchgeführt. Anders als im Fall der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** wird das Ziel eines möglichst vollständigen Ligandenaustausches verfolgt. Der Grund hierfür ist die Annahme, dass ein möglichst vollständiger Austausch des TOPO zu einer Stabilitätserhöhung der Teilchen führt, da die Thiolgruppierung eine festere Bindung zur CdSe-Oberfläche ausbildet. Das gewählte Verhältnis des Thiolinitiators **3** zu Dodecylthiol berücksichtigt die im Fall der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** gemachten Beobachtungen hinsichtlich des Löslichkeitsverhaltens der Partikel (s. Kap. 4.2.2, S. 58 f). Dabei wird vorausgesetzt, dass durch die Platzwechsellvorgänge keines der beiden Thiole bevorzugt auf der Oberfläche gebunden wird und sich das eingestellte Verhältnis somit auf die Oberfläche übertragen lässt.

* TOPO-stabilisierte CdSe-Nanopartikel wurden von Dr. Dimitri Talapin (Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg) zur Verfügung gestellt.

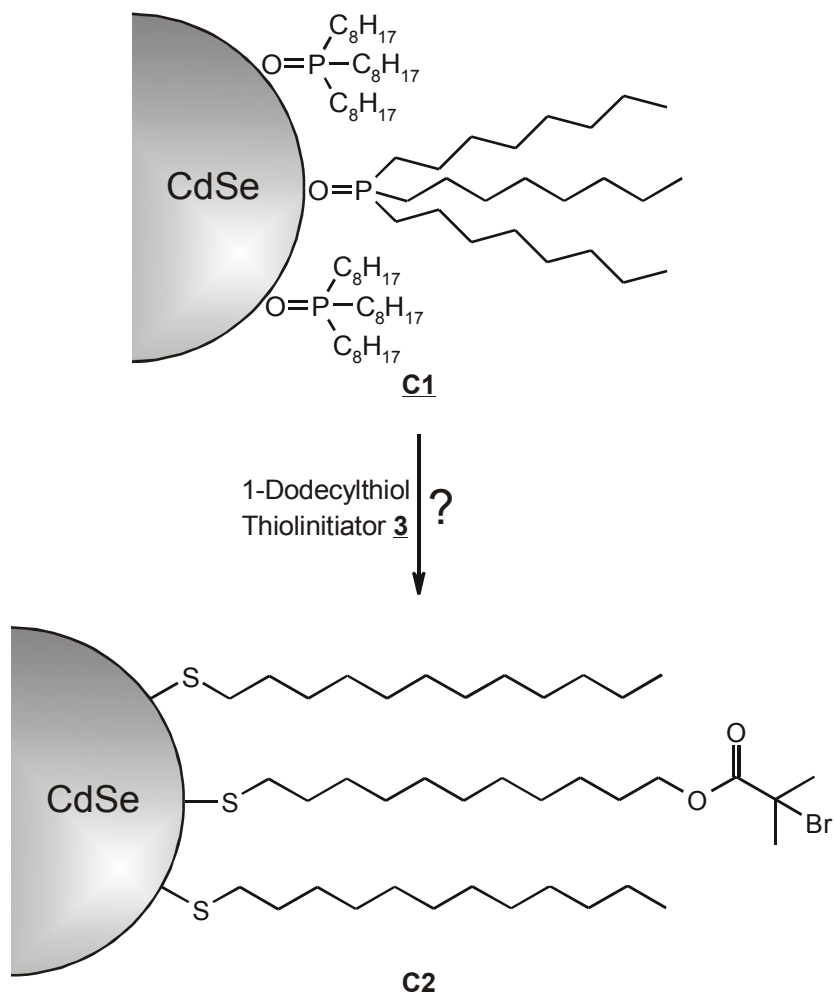


Abb. 39: Schematische Darstellung der Initiator-modifizierung von TOPO-funktionalisierten CdSe-Nanopartikeln **C1**

Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit gemachten Erfahrungen mit den initiator-modifizierten Goldnanopartikeln **A2** wird der Schwerpunkt bei der Untersuchung der Platzwechsellvorgänge an TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln **C1** auf die ^1H -NMR-Spektroskopie gelegt, da aus dieser die detailliertesten Informationen bezüglich der Art der Oberflächenstabilisierung zu erwarten sind. Dabei ist sowohl der Spektrenvergleich der CdSe-Partikel vor und nach den Platzwechsellvorgängen als auch der Vergleich mit dem Spektrum der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** (s. Abb. 38, S. 62) von Interesse. Aus dem Vergleich der Spektren der CdSe-Partikel **C1** und **C2** kann das Ausmaß der Platzwechsellvorgänge und somit deren Effektivität abgeschätzt werden. Dabei treten im ^1H -NMR-Spektrum der CdSe-Teilchen **C1** wie erwartet nur Signale im für Alkylprotonen typischen Bereich auf (s. Abb. 40). Besonders auffällig sind dabei die Signale bei $\delta = 0,92$

und $\delta = 1,26$ ppm, die im Vergleich zu den Signalen im Spektrum der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** deutlich schärfer und strukturierter erscheinen.

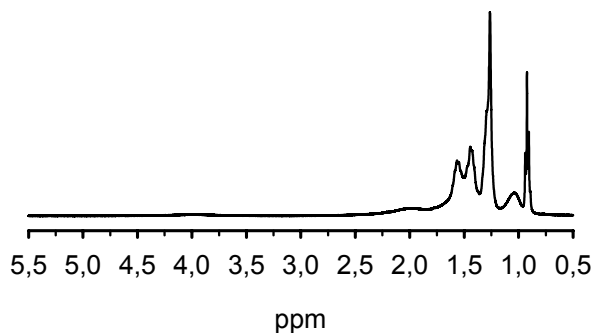


Abb. 40: ^1H -NMR-Spektrum der TOPO-funktionalisierten CdSe-Nanopartikel **C1** in d_6 -Benzol

Für das Spektrum der CdSe-Teilchen **C2** wird hingegen durch die zusätzliche Anbindung des Dodecylthiols und des Thiolinitiators **3** ein im Vergleich zu den TOPO-stabilisierten Partikeln **C1** deutlich verändertes Spektrum erwartet. Bei einem (hypothetischen) vollständigen Austausch der TOPO- gegen die Thiolmoleküle sollte für die initiator-modifizierten CdSe-Partikel **C2** ein den Goldnanopartikeln **A2** nahezu identisches Spektrum erhalten werden. Die ^1H -NMR-Messung der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** kann somit als Referenz für die Untersuchung der mittels Platzwechsellvorgängen funktionalisierten CdSe-Teilchen verwendet werden.

Die unterschiedlichen Methoden zur Funktionalisierung der CdSe-Partikel **C1**, die im Folgenden beschrieben werden, orientieren sich an den in Kap. 3.3.2 (S. 24 ff) aufgezählten Möglichkeiten zur Funktionalisierung von TOPO-derivatisierten CdSe-Nanopartikeln und an den Platzwechsellvorgängen, die zur Darstellung der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** durchgeführt wurden.

Variante A:

In Anlehnung an die Platzwechsellvorgänge zur Funktionalisierung der Goldnanopartikel werden die TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel **C1** über einen längeren Zeitraum bei RT mit einem Überschuss an Thiolinitiator **3** und Dodecylthiol umgesetzt. Das molare

Verhältnis der beiden Thiolverbindungen beträgt etwa 1:3,5. Es wird angenommen, dass dabei die festere Anbindung der Thiolgruppierung an die CdSe-Oberfläche ausreichend ist, um einen weitgehenden Austausch der TOPO-Moleküle zu bewirken.

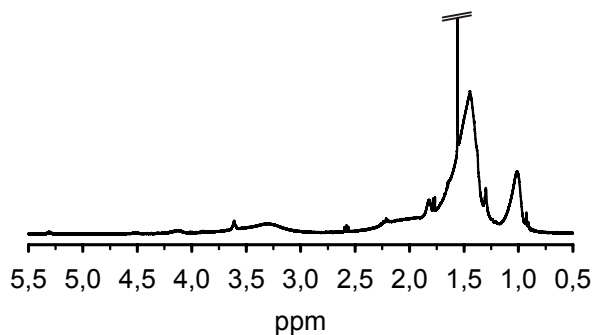


Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum der initiator-modifizierten CdSe-Nanopartikel **C2.A** in d_6 -Benzol

Wie ein Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums der TOPO-stabilisierten Teilchen **C1** mit dem Spektrum der nach der Aufarbeitung erhaltenen Partikel **C2.A** zeigt, ist tatsächlich eine deutliche Änderung eingetreten. Das ^1H -NMR-Spektrum ähnelt auffällig dem Spektrum der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2**. So sind die bestimmenden Signale in diesem Fall auch breite Singulets bei $\delta = 1,01$ und $\delta = 1,44$ ppm, die auf die Methylgruppe des Dodecylthiols bzw. die Methylengruppen der Alkylketten zurückzuführen sind. Auch die typischen Signale des Thiolinitiators **3** bei $\delta = 1,82$ und $\delta = 4,13$ ppm treten auf. Allerdings ist ihre Intensität deutlich geringer als aufgrund des eingestellten Verhältnisses von 1:3,5 zu erwarten gewesen wäre. So liegt das Verhältnis von Thiolinitiator **3** zu Dodecylthiol auf der Oberfläche, das aus den Integralen der Signale bei $\delta = 1,01$ und $\delta = 4,13$ ppm abgeschätzt werden kann, bei ca. 1:9 bis 1:11. Als schwache Signale sind auch die typischen Merkmale der TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel **C1** bei $\delta = 0,92$ und $\delta = 1,30$ ppm zu erkennen. Dieses erklärt sich aus der Tatsache, dass das TOPO auch bei einem großen Thiolüberschuss nicht vollständig ausgetauscht werden kann, sondern etwa 10 - 15 % auf der Oberfläche gebunden bleiben.^[120] Zusätzlich wird ein scharfes Signal bei $\delta = 2,57$ ppm beobachtet, das sich bei genauerer Betrachtung als Triplett erweist und auf das Vorliegen einer freien Disulfidverbindung hindeutet. Ein stark verbreitertes Signal bei $\delta = 3,30$ ppm, das in ähnlicher Form im ^1H -NMR-Spektrum aller durch Platzwechsellvorgänge modifizierten CdSe-Partikel **C2** auftritt, kann nicht zugeordnet werden. Die Ursache für

dieses Signal, das weder im Spektrum der TOPO-stabilisierten CdSe-Teilchen **C1** noch der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** beobachtet wird, bleibt unklar.

Ein sehr schwaches Signal bei $\delta = 5,30$ ppm zeigt, dass nach den Platzwechselforgängen wahrscheinlich eine Verunreinigung durch eine Verbindung mit C-C-Doppelbindung vorliegt. Aufgrund der geringen Intensität ist nicht zu klären, ob es sich dabei um eine Doppelbindung an einem freien oder oberflächengebundenen Molekül handelt. Da während der Platzwechselforgänge und der Aufarbeitung keine Verbindung mit Vinylprotonen eingesetzt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass hier eine unerwünschte Nebenreaktion stattgefunden hat. Am wahrscheinlichsten ist die Möglichkeit, dass die TOPO-funktionalisierte CdSe-Oberfläche nicht völlig unreaktiv ist und diese eine HBr-Eliminierung aus dem Thiolinitiator **3** fördert.* Bei Gültigkeit dieser Annahme kann aus den Integralverhältnissen der Signale bei $\delta = 5,30$ und $\delta = 4,13$ ppm abgeschätzt werden, dass ca. 10 % der Initiatorgruppierungen durch diese Nebenreaktion abgebaut werden.

Aufgrund der geringen Initiatorbelegungsdichte und der Bildung der C-C-Doppelbindung ist diese Methode der Oberflächenmodifizierung nicht zur Darstellung von initiator-modifizierten CdSe-Nanopartikeln, die anschließend bei einer „grafting from“-Polymerisation eingesetzt werden sollen, geeignet. Gerade das Vorliegen einer Vinylbindung ist als Ausschlusskriterium anzusehen, da hier ein Einfluss auf das Polymerisationsverhalten zu erwarten ist.

Variante B:

Die TOPO-stabilisierten CdSe-Partikel **C1** werden, in Anlehnung an die heterophasige Funktionalisierung der Teilchen unter Zuhilfenahme von Tetramethylammoniumhydroxid bei leicht erhöhter Temperatur,^[116] in Methanol ausgefällt, die Thiolmoleküle in einem Verhältnis von 1:3,6 zugegeben und über einen längeren Zeitraum bei etwa 57 °C miteinander umgesetzt. Anstelle von Tetramethylammoniumhydroxid wird hier Triethylamin zugesetzt, da die Estergruppierung des Thiolinitiators **3** in Gegenwart des Ammoniumhydroxids nicht vollständig stabil ist. Der Zusatz einer Hilfsbase dient in diesem Fall dazu, die Generierung des nucleophileren Thiolats und somit die Platzwechselforgänge zu begünstigen.

* Ein ähnlicher Effekt wird nach längerer Lagerung auch im Fall der initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** beobachtet und ausführlich in Kap. 5.1.1 (S. 94 f) diskutiert.

Das nach der Aufarbeitung erhaltene ^1H -NMR-Spektrum der initiator-modifizierten CdSe-Nanopartikel **C2.B** ähnelt sehr stark dem Spektrum der CdSe-Teilchen **C2.A**.

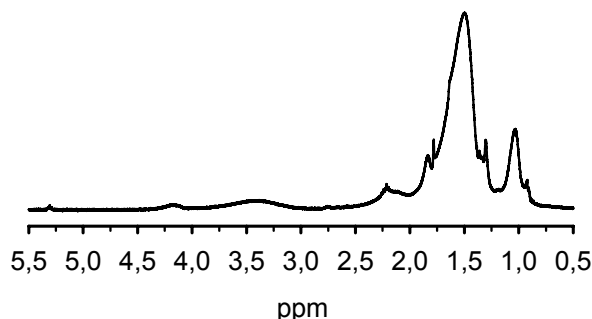


Abb. 42: ^1H -NMR-Spektrum der initiator-modifizierten CdSe-Nanopartikel **C2.B** in d_6 -Benzol

So finden sich alle typischen Signale des Dodecylthiols, des Thiolinitiators **3** und des TOPO, die bereits im Spektrum der initiator-funktionalisierten CdSe-Teilchen **C2.A** zugeordnet werden konnten, praktisch unverändert wieder. Das Verhältnis von Thiolinitiator **3** zu Dodecylthiol auf der Oberfläche liegt hier bei ca. 1:7 bis 1:9. Der wichtigste Unterschied zum Spektrum von **C2.A** ist die Abwesenheit von Signalen, die auf ungebundenes Thiol oder Disulfid schließen lassen. Da trotzdem das von Vinylprotonen hervorgerufene Signal bei $\delta = 5,30$ ppm vorhanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieses Signal auf eine Verbindung zurückgeht, die auf der Oberfläche der CdSe-Partikel angebunden ist. In diesem Fall gilt wiederum die Überlegung, dass für die geplante Polymerumhüllung sowohl die Initiatorbelegungs-dichte zu gering als auch ein störender Einfluss der Doppelbindung zu erwarten ist.

Variante C:

Die angenommene Bildung der Doppelbindung durch den Kontakt der Initiatorgruppierung mit der Oberfläche der TOPO-funktionalisierten CdSe-Partikel **C1** erlaubt zwei Lösungen des Problems. Zum einen kann das TOPO bereits vor der Zugabe des Initiators **3** ausgetauscht werden, zum anderen ist eine Beschleunigung des Austausches und damit eine Minimierung der Kontaktzeit möglich, wodurch eine Zersetzung weitgehend verhindert werden sollte. Zur Umsetzung der zweiten Variante wird DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en) als zusätzliche Aminbase eingesetzt, das aufgrund seiner im Gegensatz zum Triethylamin größeren Basizität die Bildung des freien Thiolats und somit

einen schnelleren Austausch des TOPO bewirken sollte. Ansonsten werden zur Variante B möglichst identische Bedingungen gewählt, um die Abwesenheit von niedermolekularen Verunreinigungen zu gewährleisten.

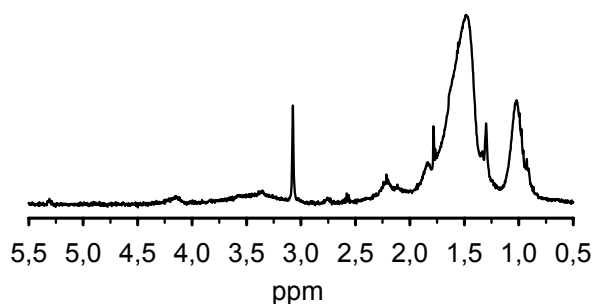


Abb. 43: ^1H -NMR-Spektrum der initiators-modifizierten CdSe-Nanopartikel **C2.C** in d_6 -Benzol

Im ^1H -NMR-Spektrum der initiators-modifizierten CdSe-Nanopartikel **C2.C** werden jedoch, neben den Signalen des Dodecylthiols, des Thiolinitiators **3** und des nicht ausgetauschten TOPO, sowohl Signale, die auf freies Disulfid als auch auf Vinylprotonen zurückzuführen sind, gefunden. Somit ist diese Methode der Oberflächenmodifizierung ebenfalls nicht zur Darstellung von CdSe-Partikeln, die zur Initiierung einer „grafting from“-Polymerisation eingesetzt werden können, geeignet. Die Möglichkeit, initiators-modifizierte CdSe-Nanopartikel **C2** in ausreichender Qualität über den direkten Austausch des TOPO darzustellen, ist offensichtlich nicht gegeben.

Variante D:

Wie oben bereits erwähnt, kann der Kontakt der Initiatorgruppierung mit der TOPO-stabilisierten CdSe-Oberfläche, der möglicherweise die Bildung der Doppelbindung bedingt, durch einen bereits vor der Thiolmodifizierung erfolgenden Austausch des TOPO verhindert werden. Dabei bietet sich die Verwendung von Pyridin an, welches das TOPO größtenteils von der CdSe-Oberfläche verdrängen, seinerseits aber wiederum einfach gegen Thiole ausgetauscht werden kann.^[120]

Die TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel **C1** werden dazu wiederholt in Pyridin gelöst und in *n*-Hexan ausgefällt, um einen möglichst vollständigen Austausch des TOPO gegen das Pyridin zu erreichen. Dabei wird ein verändertes Löslichkeitsverhalten der CdSe-

Teilchen beobachtet, was ein indirekter Beweis für den Austausch des Liganden ist. So sind die pyridinfunktionalisierten Partikel ausschließlich in Pyridin löslich. Werden diese CdSe-Teilchen jedoch mit einem Gemisch aus Dodecylthiol und Thioliator **3** in Toluol versetzt, tritt eine spontane und vollständige Solvataion der Teilchen auf, die die Thiolmodifizierung der Oberfläche anzeigt. Das dabei verwendete Verhältnis von Thioliator **3** zu Dodecylthiol beträgt 1:2,1.

Das nach der Aufarbeitung der initiator-modifizierten CdSe-Nanopartikel **C2.D** erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist trotz des zwischenzeitlichen Austausches des Liganden den Spektren der anderen über Platzwechsellvorgänge funktionalisierten CdSe-Teilchen sehr ähnlich. So finden sich die Signale des Dodecylthiols bei $\delta = 1,00$ und $\delta = 1,43$ ppm, des Thioliators **3** bei $\delta = 1,83$ und $\delta = 4,12$ ppm sowie die Signale der nicht austauschbaren TOPO-Moleküle bei $\delta = 0,92$ und $\delta = 1,29$ ppm wieder.

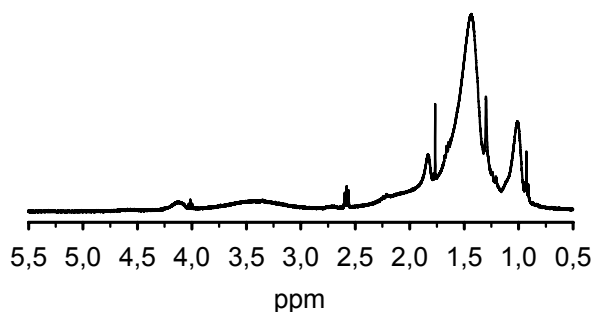


Abb. 44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der initiator-modifizierten CdSe-Nanopartikel **C2.D** in d_6 -Benzol

Das Verhältnis von Thioliator **3** zu Dodecylthiol auf der Oberfläche liegt hier bei ca. 1:5 bis 1:6. Zusätzlich deutet das Signal bei $\delta = 2,57$ ppm auf das Vorliegen einer freien Disulfidverbindung und die Signale bei $\delta = 1,76$ und $\delta = 4,01$ ppm auf freie Initiatorgruppierungen hin. Dabei ist davon auszugehen, dass es sich bei der Ursache dieser drei Signale um ein statistisch gemischtes Disulfid, bestehend aus Dodecylthiol und Thioliator **3**, als einzige niedermolekulare Verunreinigung handelt. Der Anteil des freien Initiators in Relation zum oberflächengebundenen kann aus dem Integralverhältnis der Signale bei $\delta = 4,01$ und $\delta = 4,12$ ppm abgeschätzt werden und ergibt sich zu etwa 17 %.

Im Bereich der Vinylprotonen wird in diesem Fall kein Signal beobachtet, woraus geschlossen werden kann, dass die Initiatorgruppierung bei dieser Art der Platzwechsellvorgänge nicht durch eine Eliminierungsreaktion abgebaut wird. Dieses kann

als indirekter Beweis für die These angesehen werden, dass der Kontakt der Initiatorgruppierung mit der TOPO-stabilisierten Oberfläche für die Bildung der Doppelbindung verantwortlich ist. Anscheinend führt der Austausch des TOPO gegen Pyridin zu einer veränderten Oberflächenstruktur, die diese Reaktion nicht mehr begünstigt. Somit ist ein entscheidender Vorteil gegenüber den anderen durchgeführten Platzwechselfvorgängen gegeben. Das Auftreten von freien Initiatorgruppierungen wird toleriert, da deren Einfluss auf die anschließende „grafting from“-Polymerisation gut abgeschätzt werden kann und keine weitere negative Beeinflussung zu erwarten ist.

Zusammenfassung und Beurteilung der Platzwechselfvorgänge an CdSe-Partikeln C1

Die an TOPO-stabilisierten CdSe-Partikeln C1 durchgeführten Platzwechselfvorgänge liefern trotz der teilweise sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen initiator-modifizierte CdSe-Nanopartikel C2, die in der Art und Qualität ihrer Oberflächenmodifizierung vergleichbar sind. Bei allen wird ein weitgehender Austausch des TOPO gegen das Dodecylthiol und den Thiolinitiator 3 beobachtet, wie anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen gezeigt werden kann.

Tab. 3: Übersicht über die unterschiedlichen durchgeführten Platzwechselfvorgänge zur Erzeugung von initiator-modifizierten CdSe-Nanopartikeln C2

Variante	Verhältnis <u>3</u> / Dodecylthiol (Lösung)	Verhältnis <u>3</u> / Dodecylthiol (Oberfläche) ^{a)}	freies Disulfid ^{a)}	Vinylprotonen ^{a)}
A	1:3,5	~ 1:9 bis 1:11	ja	ja
B	1:3,6	~ 1:7 bis 1:9	nein	ja
C	1:3,2	~ 1:10 bis 1:12	ja	ja
D	1:2,1	~ 1:5 bis 1:6	ja	nein

^{a)} erhalten aus $^1\text{H-NMR}$ -Messungen

Dabei entspricht das Verhältnis von Thiolinitiator 3 zu Dodecylthiol auf der Oberfläche nicht dem bei den Platzwechselfvorgängen eingestellten Verhältnis, sondern ist zu Gunsten des Dodecylthiols verschoben. Dieses liegt entweder an einer günstigeren Kinetik des Alkylthiols bei den Platzwechselfvorgängen oder, wenn die Bildung von SAM-ähnlichen Strukturen auf der Oberfläche vorausgesetzt wird, an thermodynamisch stabileren Monoschichten, die aus den reinen Alkylketten aufgebaut werden können.

Bei fast allen Platzwechselfvorgängen tritt eine freie Disulfidverbindung als Verunreinigung auf, was entweder auf dynamische Vorgänge auf der Oberfläche oder eine erschwerte Aufarbeitung der Teilchen nach den Platzwechselfvorgängen im Vergleich zu den Goldnanopartikeln **A2** zurückzuführen ist. Da bei den initiator-modifizierten CdSe-Nanopartikeln **C2.B** keine Disulfidverunreinigung beobachtet wird, ist die erschwerte Aufarbeitung als Ursache anzunehmen.

Die Bildung von Doppelbindungen auf der Oberfläche der CdSe-Nanopartikel **C2** kann nur umgangen werden, indem das TOPO bereits vor den eigentlichen Platzwechselfvorgängen gegen Pyridin ausgetauscht wird. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in einer gewissen Reaktivität der TOPO-stabilisierten CdSe-Oberfläche gegenüber der Initiatorgruppierung des Moleküls **3**. Da für Doppelbindungen auf der Oberfläche eine Beteiligung an der anschließenden „grafting from“-Polymerisation nicht auszuschließen wäre, wird ihre Abwesenheit als vorteilhaft angesehen, weswegen einzig die CdSe-Partikel **C2.D** zur weiteren Verwendung geeignet erscheinen.

5 Polymermodifizierung von Nanopartikeln

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene erfolgreiche Initiatormodifizierung sowohl von Gold- als auch von CdSe-Nanopartikeln ist die Voraussetzung für eine Polymerumhüllung dieser Teilchen über einen „grafting from“-Mechanismus. Dabei ist, neben der Frage der prinzipiellen Durchführbarkeit, die Variabilität des Polymerisationsprozesses von besonderem Interesse. So sollte, wie auch im Fall der freien ATRP, die Darstellung von Polymeren mit niedriger und hoher Glasübergangstemperatur, mit funktionellen Gruppen und auch von polymeren Strukturen auf der Oberfläche möglich sein. Diese Anforderungen können allerdings nur dann zufriedenstellend erfüllt werden, wenn die Stabilität der Nanopartikel während des Polymerisationsprozesses gewährleistet ist. Dieses ist nicht nur notwendig, um eine unkontrollierte Veränderung der Teilcheneigenschaften durch Teilagglomeration, sondern auch um die Bildung von freiem Polymer durch Desorption von Initiator-molekülen bzw. oberflächengebundenen Polymerketten zu verhindern. Die Bildung von freiem Polymer würde, da keine einfache Möglichkeit der Abtrennung besteht, immer zu einem „Gemisch“ aus freien und gebundenen Polymerketten im Material führen. Da im Vorfeld jedoch angenommen wird, dass frei und oberflächengebunden wachsende Polymerketten eine unterschiedliche Wachstumskinetik aufweisen, wäre eine Verfälschung von Ergebnissen nicht auszuschließen. Ein negativer Einfluss von freiem Polymer auf die Materialeigenschaften ist, bis zu einem gewissen Anteil, jedoch nicht zu erwarten. Die einfachste Möglichkeit, die Bildung von freiem Polymer zurückzudrängen, besteht darin, die Reaktion bei deutlich erniedrigter Temperatur durchzuführen, da so ein Aufbrechen der Schwefelbindung zur Partikeloberfläche sowie eine thermische Initiierung weitestgehend vermieden wird.

Eine Beeinflussung der ATRP-Polymerisation durch die eingesetzten Metall- und Halbleiternanopartikel selbst ist ebenfalls nicht auszuschließen. So ist z.B. die Auswirkung der elektronischen Aktivität dieser Teilchen, die sich unter anderem in der Fähigkeit, sowohl als Elektronenakzeptor als auch als Elektronendonator zu wirken, zeigt, a priori nicht abzuschätzen. Außerdem ist aufgrund der großen Oberfläche der Teilchen eine gewisse katalytische Aktivität im Hinblick auf das Monomer, den Cu(I)-Komplex oder die bei der Polymerisation auftretenden radikalischen Zwischenstufen möglich. Der Erfolg der

Polymerbeschichtung ist somit auch direkt von dem Verhalten der Nanopartikel unter den Polymerisationsbedingungen abhängig.

5.1 Polymermodifizierung von Goldnanopartikeln

5.1.1 Goldnanopartikel mit weicher Polymerhülle

Darstellung von Goldnanopartikeln mit weicher Polymerhülle

Ausgehend von initiator-modifizierten Goldnanopartikeln **A2** erfolgt die Darstellung von Goldnanopartikeln mit weicher Polymerhülle über den Einsatz von Acrylaten, da hier typischerweise deutlich niedrigere Glasübergangstemperatur auftreten als bei vergleichbaren Methacrylaten. Außerdem ist unter Verwendung von Me₆Tren (Tris-(2-dimethylaminoethyl)-amin) **4** als Ligand eine ATRP-Polymerisation von Acrylaten bei deutlich erniedrigter Temperatur möglich,^[168] womit eine wichtige Voraussetzung für das Gelingen der „grafting from“-Polymerisation gegeben ist.

Die typischen Charakteristika einer freien ATRP-Polymerisation, wie z.B. das Initiator-Katalysator-Verhältnis und das eingestellte Molekulargewicht, können auch für den Fall einer oberflächengebundenen Polymerisation berechnet werden (s. Gleichung 3 - 6, S. 97). Dazu werden lediglich die Ergebnisse aus den TGA- und ¹H-NMR-Untersuchungen der initiator-funktionalisierten Goldnanopartikel **A2** (s. Abb. 37 und 38, S. 61 und 62) benötigt. Da die Polymerisationen bei sehr hohen Nanopartikelkonzentrationen zwischen 11 und 35 mg/mL durchgeführt werden, um eine ausreichende Initiatorkonzentration zu gewährleisten, ist ein geeignetes Lösungsmittelgemisch zur vollständigen Solvataion der Teilchen erforderlich. Die Polymerisation wird aus diesem Grund nicht in Substanz sondern unter Zusatz von Toluol durchgeführt, das ein sehr gutes Lösungsmittel für die Goldnanopartikel **A2** darstellt.

Bei einer typischen Polymerisation (s. Abb. 45) werden die initiator-funktionalisierten Goldnanopartikel **A2** in BA und Toluol, sowie der Cu(I)-Komplex in BA gelöst und die Polymerisation durch Kombination beider Lösungen gestartet. Die Stoffmengen und somit die Konzentrationen an Monomer und Cu(I)-Komplex sind direkt über die Einwaage festgelegt, die Anzahl an Initiatorgruppierungen kann, wie oben bereits erwähnt, auf einfachem Weg berechnet werden (s. Gleichung 3, S. 97). So befinden sich

beispielsweise auf der Oberfläche von 66 mg Goldnanopartikeln **A2** bei einem organischen Anteil von 34 % und einem Verhältnis von Thiolinitiator **3** zu Dodecylthiol auf der Oberfläche von 1:3,2 ca. 23 μmol Initiatorgruppierungen. Entsprechend der eingesetzten Mengen an Cu(I)-Komplex und Monomer ergibt sich daraus in diesem speziellen Fall ein Initiator-Katalysator-Verhältnis von 1:1,2 und ein theoretischer Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,\text{theor.}}$ von ca. 1.500. Dieser hohe Polymerisationsgrad ist darauf zurückzuführen, dass das Hauptaugenmerk auf eine vollständige Solvataion der Goldnanopartikel **A2** gelegt wurde, was den Einsatz einer gewissen Mindestmenge an Monomer und Lösungsmittel erfordert.

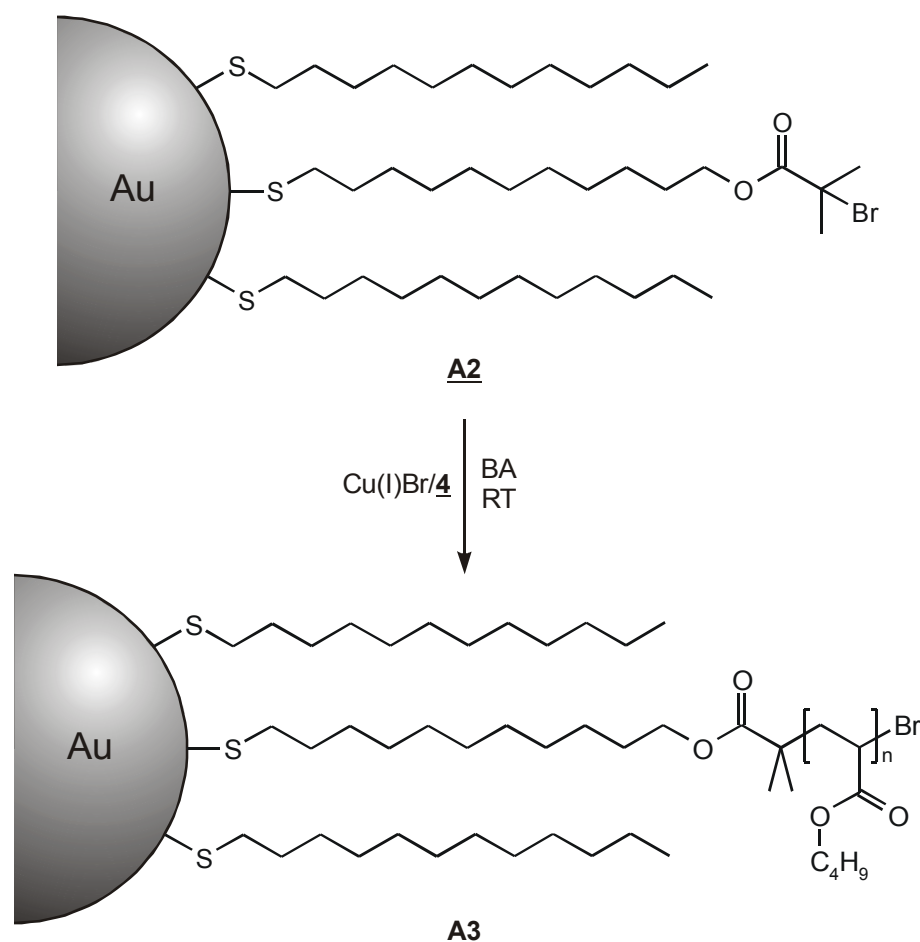


Abb. 45: Schematische Darstellung der Polymerumhüllung von initiatormodifizierten Goldnanopartikeln **A2** mit BA bei erniedrigter Temperatur

Diese Verhältnisse können in einem gewissen Rahmen variiert werden, so dass z.B. auch Polymerisationen mit einem theoretischen Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,\text{theor.}}$ von ca. 500 durchführbar sind.

Die so dargestellten PBA-Goldnanopartikel **A3** ähneln in ihrem Verhalten auffällig dem entsprechenden freien Polymer, insofern als Löslichkeits- und Fällungsverhalten praktisch identisch sind. Die Farbe des Produktes, die gleichmäßig im gesamten Material auftritt, wird hingegen durch den intensiv braunen Farbton des Goldkerns bestimmt. Diese PBA-Goldnanopartikel **A3** können mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Methoden untersucht werden, die Aussagen über den Nanopartikel- oder den Polymeranteil bzw. über das gesamte Material erlauben.

Untersuchung von Goldnanopartikeln mit weicher Polymerhülle

Bei der Untersuchung der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** sind eine Fülle unterschiedlicher Aspekte von besonderem Interesse. So ist z.B. die Frage zu klären, inwieweit die Stabilität des Goldkerns unter den Polymerisationsbedingungen gewährleistet ist und wie die Anbindung des Polymers an die Oberfläche beschrieben werden kann. Weiterhin ist von Bedeutung, ob das Polymer auf der Oberfläche nach einem „lebend“ radikalischen Mechanismus aufgepfropft wird und ob die Polymerhülle dabei eine Verbesserung der Stabilität der Nanopartikel bewirkt. Mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden können außerdem Berechnungen z.B. bezüglich der Initiator-effizienz und des theoretischen Molekulargewichts durchgeführt werden, wodurch auch ein Vergleich der einzelnen Messungen untereinander ermöglicht wird.

Stabilität der Goldkerne:

Wie bereits erwähnt, ist eine entscheidende Voraussetzung für die erfolgreiche Darstellung der PBA-Goldnanopartikel **A3**, dass die Stabilität des Goldkerns unter den Polymerisationsbedingungen erhalten bleibt. Auch hier eignet sich zur Untersuchung dieses Sachverhalts in besonderer Weise die UV/Vis-Spektroskopie. Dabei wird bei einem Vergleich des Spektrums der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** mit den Spektren der dodecyl- und initiatororderivatisierten Goldnanopartikel **A1** und **A2** keine Veränderung des Absorptionsverhaltens beobachtet. Aufgrund der Empfindlichkeit dieser Messmethode hinsichtlich möglicher Veränderungen des Goldkerns kann davon ausgegangen werden, dass die Stabilität der Goldnanopartikel unter den gewählten Polymerisationsbedingungen gegeben ist.

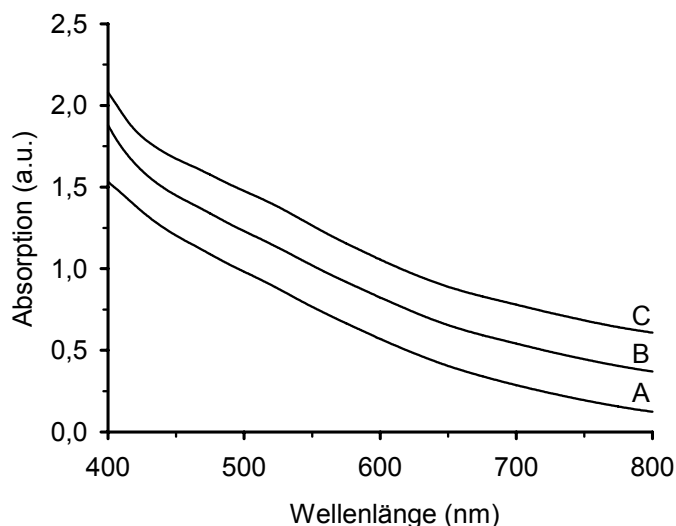


Abb. 46: UV/Vis-Spektren der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** (A), der initiatormodifizierten Goldnanopartikel **A2** (B) und der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** (C) in Toluol; die Spektren wurden bei 520 nm auf eine Absorption von 1 normiert und anschließend voneinander abgesetzt.

Gestützt werden diese Ergebnisse durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der poly(*n*-butylacrylat)-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3**. Ein Vergleich mit den Aufnahmen der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** zeigt dabei ebenfalls, dass während der Polymerisation der Goldkern vollständig intakt bleibt.

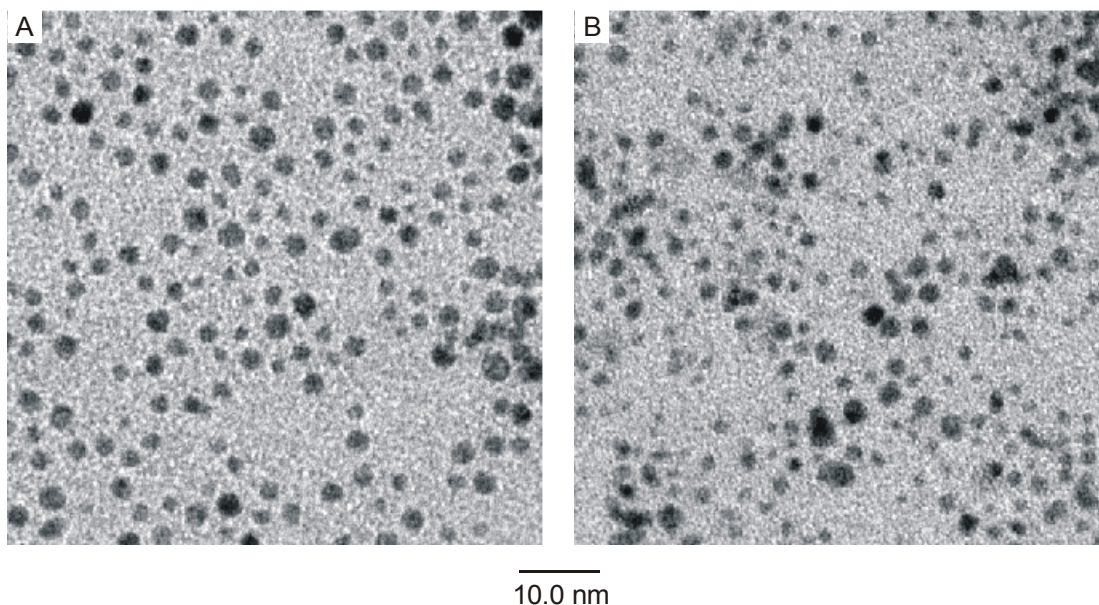


Abb. 47: Vergleich der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen von dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1** (A) und PBA-Goldnanopartikeln **A3** (B)

So weisen im Fall der polymerumhüllten Goldnanopartikel **A3** die Goldkerne zu ca. 75 % einen Durchmesser von weniger als 2 nm auf, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchung der dodecylderivatisierten Goldteilchen **A1** ist (s. Abb. 34, S. 57). Die Kombination aus UV/Vis-Spektroskopie und transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen ist ausreichend, um die Stabilität des Goldkerns während der Polymerisation zu belegen.

Untersuchung der Polymerhülle:

Als wichtiger Teil zur Untersuchung der Polymerhülle bietet sich die Verwendung der AFM als bildgebendes Verfahren an, das sowohl Aussagen über die Polymerhülle als auch über den Goldkern zulässt.* Die PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** werden dabei als verdünnte Lösung auf eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche aufgeschleudert. Typische Ergebnisse sind in Abb. 48 dargestellt, wobei die Höhe der Probe auf dem Substrat über verschiedene Graustufen wiedergegeben wird. Je heller der Grauton, desto größer ist dabei die Dicke der Probe an dieser Stelle. Wie im weiteren Verlauf gezeigt wird (s. Abb. 49, S. 81), repräsentieren die hellen Erhebungen dabei die Goldkerne, während die grauen Gebiete auf die Polymerhülle zurückzuführen sind, die aufgrund der Probenpräparation und der Wahl des Substrates eine sehr gestreckte und somit flache Konformation einnimmt. Die Auflösung des Gerätes ist dabei so hoch, dass einzelne Polymerketten sichtbar gemacht werden können. Auffällig ist, dass in keinem Fall eine größere Dicke als 3 nm gemessen wird. Daraus folgt, dass die Goldkerne ebenfalls einen Durchmesser von unter 3 nm aufweisen müssen, wodurch die vorangegangenen Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie und der TEM-Aufnahmen nochmals bestätigt werden.

* Die AFM-Untersuchungen wurden in der Abteilung Organische Chemie III der Universität Ulm von Herrn Dipl.-Chem. Bernd Tartsch durchgeführt.

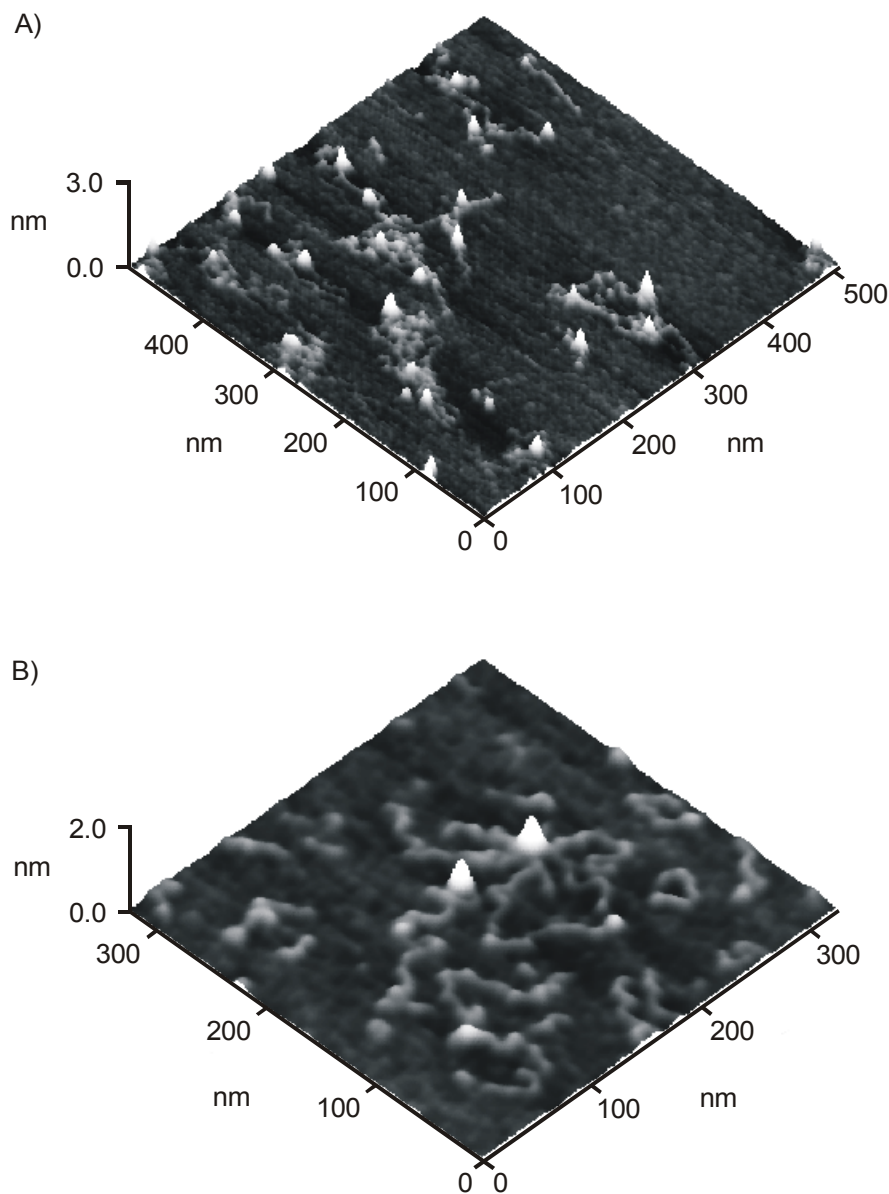


Abb. 48: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3**; A) Übersichts-, B) Detailaufnahme

In Abb. 48A ist deutlich zu erkennen, dass die Polymerketten praktisch ausschließlich an den Goldkernen lokalisiert sind. In Abb. 48B wird zusätzlich deutlich, dass die einzelnen Goldkerne Polymermoleküle unterschiedlicher Anzahl und Länge aufweisen. Die Anzahl der Polymerketten pro Goldteilchen scheint dabei im Durchschnitt bei deutlich unter zehn zu liegen, was in Übereinstimmung mit der errechneten Initiatoranzahl pro Goldteilchen (s. Kap. 4.2.2, S. 60 ff) ist. Die Unterschiede in der Länge der Polymermoleküle sind auf die Polydispersität des gefropften Polymers, die Unterschiede in der Anzahl hingegen auf statistische Prozesse bei der Initiatormodifizierung und der Initiierung der Polymerisation

sowie auf das Vorliegen von Goldkernen unterschiedlicher Größe zurückzuführen. Die ungebundenen Polymerketten, die ebenfalls zu erkennen sind, sind entweder in dem Material zu einem gewissen Anteil bereits nach der Synthese vorhanden oder werden bei der Probenpräparation durch das Aufschleudern von den Goldkernen getrennt. Diese Frage kann anhand der AFM-Ergebnisse nicht beantwortet werden und wird an späterer Stelle behandelt (S. 84 ff).

Die alleinige Betrachtung der Probenmorphologie ist nicht ausreichend, um das Vorliegen von Goldkernen auf der Glimmeroberfläche zu verifizieren. So wäre z.B. auch denkbar, dass die beobachteten Erhebungen auf Polymerknäuel zurückzuführen sind. Die AFM bietet jedoch die Möglichkeit, neben der Topographie auch die Phase zu bestimmen. Vereinfacht ausgedrückt ist diese ein Maß für die Härte der Probe auf dem Substrat. Dabei sollten die Goldkerne einen deutlichen Unterschied zur umgebenden Polymerhülle zeigen. So wird bei einem Vergleich von Aufnahmen der Topographie und der Phase deutlich, dass die Erhebungen tatsächlich durch Goldkerne hervorgerufen werden. Jeder Erhebung in der Topographieaufnahme entspricht dabei ein Bereich größerer Härte in der Phasendarstellung.

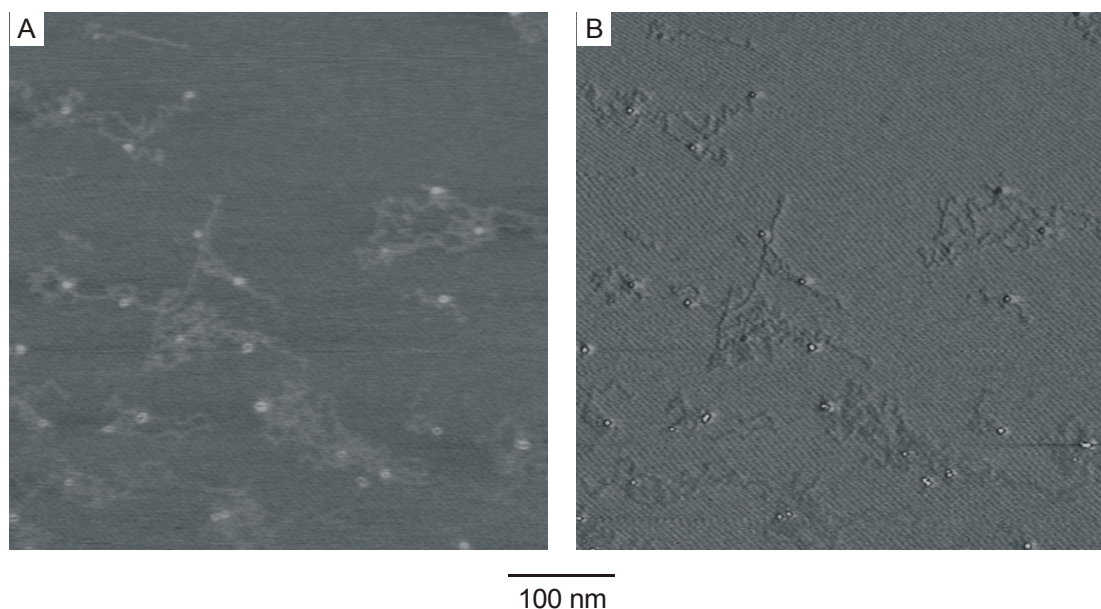


Abb. 49: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3**; A) Topographie,* B) Phase

Die AFM vermittelt somit ein sehr detailliertes Bild über das Aussehen der Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien.

* Bei Abb. 49A handelt es sich um die in Abb. 48A dargestellte Aufnahme in der Draufsicht.

Die Teilchen können demzufolge so beschrieben werden, dass auf der Goldoberfläche unterschiedlich lange Polymerketten angebunden sind, die unregelmäßig um den Kern angeordnet sind. Dabei sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Messung auf einer Substratoberfläche erfolgt und die polymerumhüllten Goldnanopartikel **A3** in Substanz oder in Lösung ein deutlich abweichendes Aussehen aufweisen können.

Neben Aussagen über das Aussehen der poly(*n*-butylacrylat)-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** ist bei der Untersuchung der Polymerhülle ebenfalls von Interesse, inwieweit durch die Polymerisation eine Veränderung des Massenanteils gegenüber den initiator-funktionalisierten Goldnanopartikeln **A2** erreicht wird. Die thermogravimetrische Analyse zeigt dabei eine deutliche Zunahme des organischen Anteils, der bei den polymerumhüllten Goldnanopartikeln **A3** bei ca. 90 %, bei den initiator-funktionalisierten Goldnanopartikeln **A2** hingegen bei 34 % liegt. Dieses entspricht einer Steigerung des organischen Anteils um den Faktor 17 relativ zum Goldanteil.

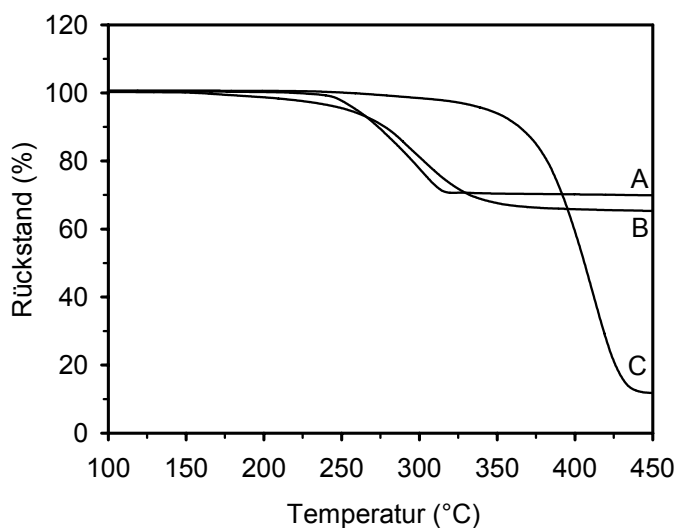


Abb. 50: Vergleich der TGA-Messungen von dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1** (A), initiator-modifizierten Goldnanopartikeln **A2** (B) und PBA-Goldnanopartikeln **A3** (C)

Der Verlust des organischen Anteils tritt im Vergleich zu den niedermolekular stabilisierten Goldnanopartikeln bei deutlich erhöhter Temperatur auf. So wird für die dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** und die initiator-funktionalisierten Goldteilchen **A2** das Maximum des Massenverlustes bei ca. 275 - 300 °C beobachtet, während dieses bei den polymerumhüllten Goldpartikeln **A3** im Bereich von 400 °C liegt. Dieses ist ein erster Hinweis auf eine deutlich erhöhte thermische Stabilität der Teilchen.

Entsprechend Gleichung 1 (S. 96) kann mit Hilfe des organischen Anteils wiederum das Verhältnis des Volumens des Goldkerns zum Hüllenvolumen und damit der Gesamtradius des Teilchens erhalten werden. Da der Goldkern genaugenommen von zwei Hüllen, einer niedermolekularen aus Dodecylthiol und der Polymerhülle, umgeben ist, können dabei zwei unterschiedliche Verhältnisse berechnet werden. Zum einen das Verhältnis des Goldkerns zur gesamten organischen Hülle, zum anderen das Verhältnis der niedermolekular stabilisierten Goldteilchen zur Polymerhülle. Im ersten Fall wird für einen organischen Anteil von 90 %, einer Dichte des Goldkerns von $19,32 \text{ g/cm}^3$ und einer angenommenen Gesamtdichte der Hülle von 1 g/cm^3 ein Verhältnis von 1:170 erhalten.* Im zweiten Fall wird für einen Massenanteil der Polymerhülle von 85 %, einer Dichte der niedermolekular stabilisierten Goldteilchen von $2,52 \text{ g/cm}^3$ und einer Dichte der Hülle von $1,018 \text{ g/cm}^3$, was der Dichte von freiem PBA entspricht, ein Verhältnis von 1:14 berechnet. Mit Hilfe dieser Verhältnisse wird für einen Radius des Goldkerns von 0,75 nm bzw. einen Radius der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** von 1,65 nm ein Gesamtradius der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** von 4,2 bzw. 4,0 nm erhalten.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden durch die Untersuchung mittels KRATKY-Dichtewaage und AUZ bestätigt. So wird für die polymerumhüllten Goldteilchen **A3** eine Dichte von $1,13 \text{ g/cm}^3$ gemessen. Entsprechend Gleichung 2 (S. 97) und den oben gemachten Überlegungen können mit diesem Wert ebenfalls zwei unterschiedliche Volumenverhältnisse berechnet werden. Für den ersten Fall ergibt sich dieses zu 1:140, im zweiten Fall zu 1:12. Daraus folgen wiederum für innere Radien von 0,75 bzw. 1,65 nm Gesamtradien der polymerumhüllten Teilchen von 3,9 bzw. 3,8 nm. Diese Werte stimmen somit sehr gut mit den aus den TGA-Messungen erhaltenen Werten überein.

Die AUZ-Untersuchung selbst ergibt charakteristische Durchmesser der PBA-Goldnanopartikel **A3** von $D_{10/50/90} \% = 5,6/7,7/13,0 \text{ nm}$. Auch hier fällt die sehr gute Übereinstimmung des D_{50} -Wertes mit den berechneten Radien auf. Die Teilchengrößenverteilung zeigt einen leicht bimodalen Verlauf und berechnet sich nach $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ zu 0,96. Der bimodale Verlauf ist dabei wahrscheinlich auf das Vorliegen von freien Polymerketten, die entsprechend der Messung eine Molmasse von ca. 60.000 g/mol aufweisen, zurückzuführen. Wie bereits im Fall der AFM-Messungen ist nicht zu klären, ob die Polymerketten

* Da die Dichte der Dodecylthiolhülle nicht bekannt ist (s. Kap. 4.2.1, S. 54 ff), kann demzufolge auch keine Gesamtdichte berechnet werden. Aufgrund des deutlich größeren Volumens der Polymerhülle wird jedoch eine Dichte gewählt, die sich im Bereich der Dichte von freiem Poly(*n*-butylacrylat) ($1,018 \text{ g/cm}^3$) befindet.

aufgrund der relativ starken Beschleunigungskräfte bei der Messung entstehen oder bereits im Material vorhanden sind.

Diese Frage kann unter Verwendung der GPC (Gelpermeationschromatographie) beantwortet werden, die nicht nur für die PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3**, sondern interessanterweise auch für die dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** geeignet ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die einzelnen Substanzen bei der Messung lediglich wie ein entsprechendes Poly(styrol)-Molekül verhalten, so dass die mit der GPC erhaltenen Werte keine Absolutwerte darstellen.*

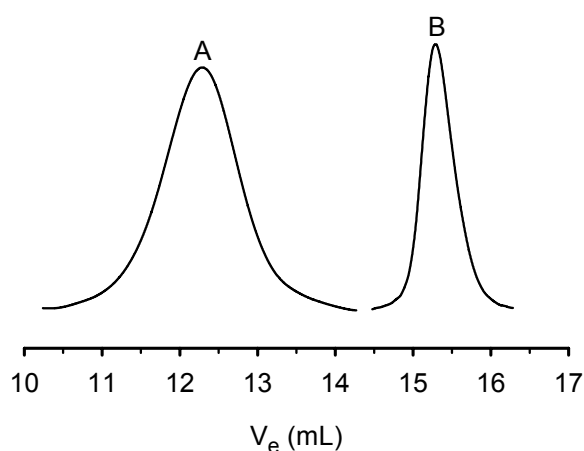


Abb. 51: GPC-Chromatogramme von A) PBA-funktionalisierten Goldnanopartikeln **A3** ($\bar{M}_n = 206.400$ g/mol, $U = 0,63$) und B) dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1** ($\bar{M}_n = 4.700$ g/mol, $U = 0,14$); Molmassen relativ zu Poly(styrol)-Standard

Die Ergebnisse zeigen, dass die „grafting from“-Polymerisation zu einer deutlichen Zunahme des Teilchenvolumens bzw. des -durchmessers führt, wie aus dem Vergleich der Molmasse der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** von 4.700 g/mol mit der Molmasse der PBA-Goldnanopartikel **A3** von 206.400 g/mol ersichtlich wird. Damit werden die Berechnungen, die mit Hilfe der TGA- bzw. AUZ-Ergebnisse durchgeführt werden, nochmals bestätigt.

Um das Auftreten von ungebundenen Polymerketten zu zeigen bzw. auszuschließen, ist von Nutzen, dass die Detektion der Probe bei der GPC in diesem Fall mit Hilfe zweier unterschiedlicher Messmethoden erfolgt, der UV-Absorption und der Messung des

* Die GPC erfordert eine Eichung, die in diesem Fall mit Poly(styrol)standards durchgeführt wird.

Brechungsindex. Die beiden Messmethoden unterscheiden sich dabei für polymerumhüllte Goldnanopartikel insofern, als bei der UV-Detektion aufgrund der intensiven Absorption des Goldkerns in diesem Bereich das Signal praktisch ausschließlich auf den Goldkern zurückzuführen ist. Bei der Detektion des Brechungsindex tritt dieser Effekt nicht auf, so dass freie Polymerketten in diesem Fall wesentlich besser detektierbar sind.* Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Detektoren sollte somit geeignet sein, um das Vorhandensein von freiem Polymer zu klären.

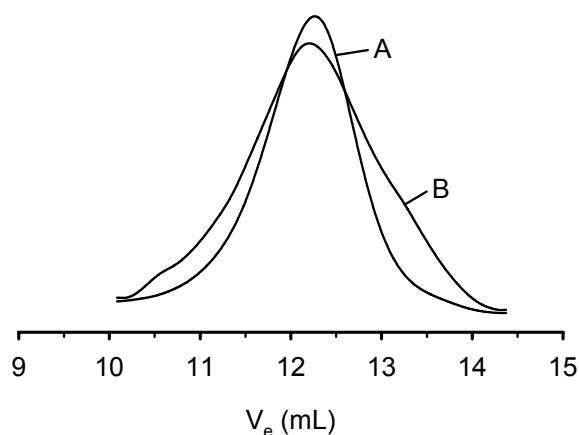


Abb. 52: Vergleich der GPC-Chromatogramme von PBA-Goldnanopartikeln **A3**, aufgenommen mit A) einem UV- ($\overline{M}_n = 206.400 \text{ g/mol}$, $U = 0,63$) und B) einem Brechungsindexdetektor ($\overline{M}_n = 179.700 \text{ g/mol}$, $U = 1,13$)

Das Vorliegen von freiem Polymer würde bei der Detektion des Brechungsindex die Ergebnisse im Vergleich zur UV-Absorption derart beeinflussen, dass eine höhere Uneinheitlichkeit und eine geringere Molmasse erhalten werden. Auf der anderen Seite wäre eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus der Messung der UV-Absorption und des Brechungsindex ein eindeutiger Hinweis auf das Fehlen von ungebundenen Polymerketten. Im Fall der poly(*n*-butylacrylat)-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** weichen die Ergebnisse sowohl bei der Uneinheitlichkeit als auch bei der Molmasse deutlich voneinander ab, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass hier ein gewisser Anteil an freiem Polymer vorhanden ist. Dieses wird somit wahrscheinlich bereits

* An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass das Vorhandensein von Goldnanopartikeln auch die Messung des Brechungsindex beeinflussen kann. So konnte z.B. eine Bestimmung des Brechungsindexinkrements der polymerumhüllten Goldnanopartikel **A3** nicht bzw. nur mit unlogischen Ergebnissen durchgeführt werden.

bei der Synthese der polymerumhüllten Teilchen durch Desorption von Initiator- oder Polymermolekülen, Übertragungsreaktionen von der Oberfläche auf das Monomer oder durch thermische Initiierung gebildet. Die bei der AFM- und AUZ-Untersuchung beobachteten freien Polymerketten können aus diesem Grund sehr wahrscheinlich nicht auf die Probenpräparation bzw. die Messbedingungen zurückgeführt werden.*

Die Untersuchung der polymerumhüllten Goldnanopartikel **A3** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ergibt ein Spektrum, das nicht von dem des freien PBA zu unterscheiden ist. Die Signale bei $\delta = 4,14$, 1,58, 1,40 und 0,90 ppm werden dabei durch die *n*-Butylseitenkette, die restlichen Signale durch das Polymerrückgrat hervorgerufen.

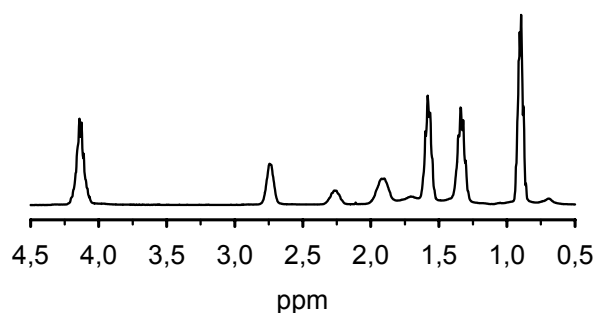


Abb. 53: ^1H -NMR-Spektrum der polymerumhüllten Goldnanopartikel **A3** in d_6 -Benzol

Signale, die auf niedermolekulare Verbindungen zurückzuführen sind, werden nicht erhalten. Der große Abstand der meisten Monomereinheiten von der Goldoberfläche führt außerdem dazu, dass keine signifikante Verbreiterung der Signale durch eine veränderte Spinrelaxation mehr beobachtet wird. Die ^1H -NMR-Untersuchung bestätigt damit indirekt die mit der TGA festgestellte starke Zunahme des organischen Anteils.

Die Untersuchung der Polymerhülle mit den beschriebenen Methoden zeigt, dass die durchgeführte „grafting from“-Polymerisation zu dem gewünschten Produkt führt. Dieses lässt sich entsprechend der AFM-Untersuchungen als Goldkern mit aufgepfropften Polymerketten beschreiben. Die Polymerisation führt dabei zu einer deutlichen Zunahme des organischen Anteils und einer Vergrößerung des Teilchendurchmessers.

* Die Bildung von freiem Polymer wird in einigen, jedoch nicht in allen Fällen bei der „grafting from“-Polymerisation von Goldnanopartikeln beobachtet. Die Gründe hierfür sind, auch aufgrund der Unregelmäßigkeit des Auftretens, nicht abschließend geklärt.

Nachweis des „lebenden“ Polymerisationsmechanismus:

Mit den bisher gezeigten Untersuchungen kann die Frage, inwieweit das Polymer tatsächlich nach einem „lebend“ radikalischen Mechanismus gebildet wird oder ob eventuell andere Mechanismen zum Tragen kommen, nicht geklärt werden. Zur Beantwortung dieser Frage ist in erster Linie eine Untersuchung des aufgepfropften Polymers erforderlich. Zu diesem Zweck werden die Polymerketten durch säurekatalysierte Umesterung von der Oberfläche abgetrennt und anschließend mittels GPC untersucht.

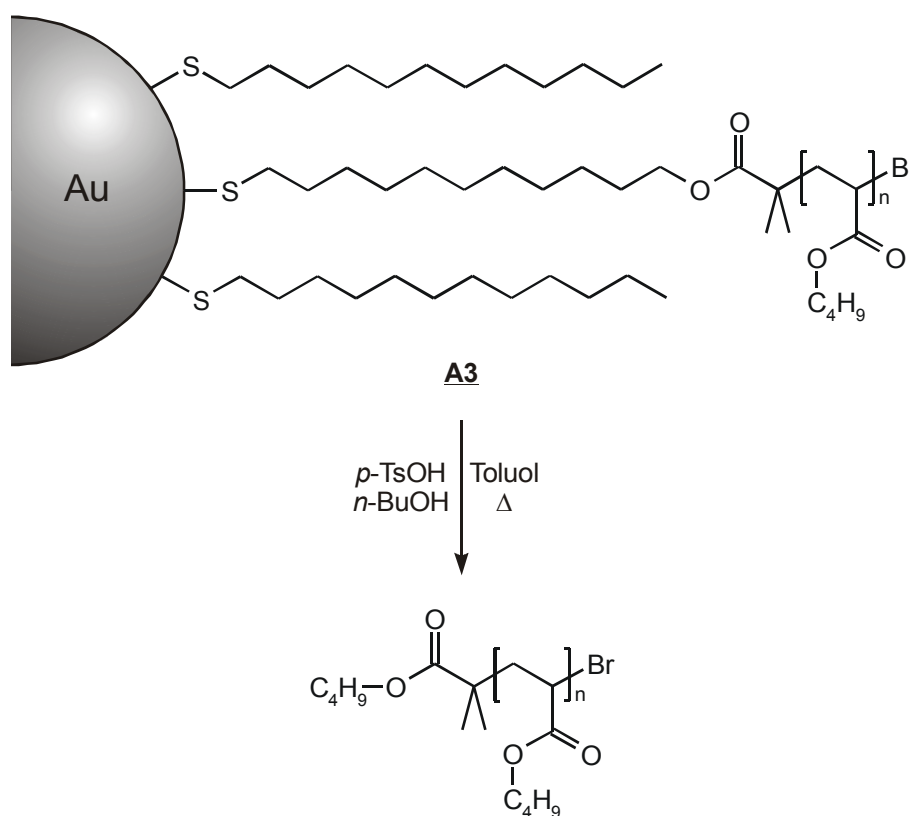


Abb. 54: Schematische Darstellung der Abspaltung des oberflächengebundenen Polymers von Goldnanopartikeln **A3** mittels Umesterung

Freie Polymerketten, die bei der Synthese der polymerumhüllten Goldnanopartikel entstanden sind, bleiben bei dieser Art der Abspaltung erhalten. Somit ist davon auszugehen, dass im Fall der PBA-Goldnanopartikel **A3** bei der Untersuchung des abgespaltenen Polymers mittels GPC (s. Abb. 55) eine Mischung aus abgespaltenem und freiem Polymer vermessen wird.

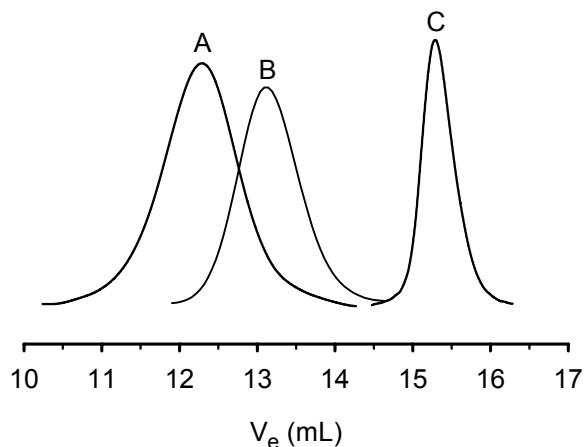


Abb. 55: GPC-Chromatogramme von A) PBA-funktionalisierten Goldnanopartikeln **A3** ($\bar{M}_n = 206.400$ g/mol, $U = 0,63$), B) dem von der Oberfläche abgespaltenen Polymer ($\bar{M}_n = 79.100$ g/mol, $U = 0,25$) und C) dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1** ($\bar{M}_n = 4.700$ g/mol, $U = 0,14$); Molmassen relativ zu Poly(styrol)-Standard

Die Ergebnisse der GPC zeigen, dass das abgespaltene Polymer eine relativ enge, monomodale Molmassenverteilung besitzt und somit ein wichtiges Kriterium für das Vorliegen einer „lebend“ radikalischen Polymerisation erfüllt ist. Im Chromatogramm ist dabei kein Hinweis darauf zu entdecken, dass das abgespaltene und das freie Polymer eine unterschiedliche Molmasse bzw. Molmassenverteilung aufweisen. Die Molmasse von 79.100 g/mol ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der bei der AUZ-Untersuchung beobachteten Molmasse des freien Polymers von ca. 60.000 g/mol. Diese Beobachtungen sind nur dadurch zu erklären, dass das freie Polymer entweder am Ende der „grafting from“-Polymerisation durch Abspaltung bereits ausgebildeter Polymerketten entsteht, oder die Kinetik des Polymerwachstums in Lösung und auf der Oberfläche der Partikel sehr ähnlich ist.

Aus der Molmasse des abgespaltenen Polymers im Vergleich zur Molmasse der polymerumhüllten Teilchen lässt sich eine Belegung mit ca. drei Polymerketten pro Goldpartikel abschätzen. Dieses Ergebnis wird durch die Berechnung der Initiatoreffizienz bestätigt. Diese ergibt sich aus dem Umsatz von 11 %, dem theoretischen Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,theor.}$ von 1.500 und der Molmasse des abgespaltenen Polymers von 79.100 g/mol zu 28 %. Wird wiederum ein $Au_{127}(SC_{12})_{40,5}(\mathbf{3})_{12,5}$ -Teilchen als durchschnittlicher Vertreter angenommen, bedeutet dieses, dass zwischen drei und vier Polymerketten pro Partikel

gebildet werden. Die anhand der GPC-Ergebnisse angenommene Anzahl an Polymerketten pro Teilchen ist somit in guter Übereinstimmung mit der berechneten Initiatoreffizienz und den Ergebnissen der AFM-Untersuchung.

Neben der engen Molmassenverteilung der einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche der Nanopartikel ist für das Vorliegen einer „lebend“ radikalischen Polymerisation ebenfalls entscheidend, dass ein möglichst gleichmäßiges Wachstum der einzelnen Polymerketten über den gesamten Polymerisationsverlauf auftritt. Die Molmasse der Polymerketten sollte dabei im Idealfall linear mit dem Umsatz zunehmen. Dieses Verhalten wird zweckmäßigerweise mittels einer kinetischen Untersuchung überprüft, bei der zu unterschiedlichen Zeitpunkten genommene Proben in Bezug auf Umsatz und Molmasse charakterisiert werden. Die kinetische Untersuchung wird in diesem Fall an einer „grafting from“-Polymerisation von initiatormodifizierten Goldnanopartikeln **A2** unter Verwendung von BA durchgeführt (s. Abb. 45, S. 76). Die Goldteilchen weisen dabei wiederum einen organischen Anteil von 34 % und ein Verhältnis von Thiolinitiator **3** zu Dodecylthiol auf der Oberfläche von 1:3,2 auf. Daraus ergibt sich entsprechend der eingesetzten Mengen ein Initiator-Katalysator-Verhältnis von 1:1,5 und ein theoretischer Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,theor.}$ von 650. Bedingt durch die praktische Durchführung liegen in diesem Fall nur zwei Proben vor, die als **A3.1** bzw. **A3.2** bezeichnet werden. Für eine vollständige Auswertung des kinetischen Verhaltens ist dieses nicht ausreichend, allerdings lassen sich durchaus Rückschlüsse auf den Polymerisationsverlauf ziehen.

Die PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3.1** und **A3.2** sowie die entsprechend Abb. 54 (S. 87) abgespaltenen Polymerketten werden jeweils mittels GPC untersucht. Dabei zeigt sich, dass sowohl bei den polymerumhüllten Goldteilchen als auch bei den einzelnen Polymerketten im Verlauf der Reaktion eine Zunahme der Molmasse auftritt. So beträgt diese 91.300 bzw. 139.700 g/mol für die Proben **A3.1** bzw. **A3.2** und 51.800 bzw. 68.300 g/mol für die abgespaltenen Polymerketten. Die Zunahme der Molmasse der polymerumhüllten Goldpartikel wird somit größtenteils durch eine Zunahme der Molmasse der einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche bedingt. Die Molmassenzunahme der einzelnen Polymerketten ist dabei jedoch nicht so groß, wie aufgrund des Umsatzes zu erwarten ist. So beträgt dieser nach 2 h 18 und nach 4 h 33 %, was im Idealfall annähernd einer Verdoppelung der Molmasse der einzelnen Polymerketten entspricht. Stattdessen wird eine Zunahme der Molmasse um lediglich 32 % beobachtet, was darauf zurückzu-

führen ist, dass die Initiierung der Polymerisation durch die Initiatorgruppierungen auf der Oberfläche der Goldnanopartikel über einen längeren Zeitraum erfolgt. So steigt dementsprechend die berechnete Initiatoreffizienz von 32 % für Probe **A3.1** auf 45 % für Probe **A3.2** an. Die höhere Initiatoreffizienz zu einem späteren Zeitpunkt der Polymerisation ist dabei ein Indiz dafür, dass im Verlauf der Polymerisation eine fortgesetzte Initiierung stattfindet.

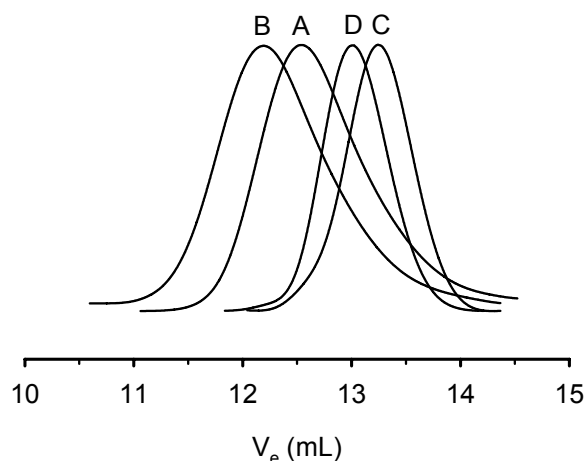


Abb. 56: GPC-Kurven von A) PBA-Goldnanopartikeln **A3.1** ($\bar{M}_n = 91.300$ g/mol, $U = 0,54$), B) PBA-Goldnanopartikeln **A3.2** ($\bar{M}_n = 139.700$ g/mol, $U = 0,68$), C) dem von **A3.1** abgespaltenen Polymer ($\bar{M}_n = 51.800$ g/mol, $U = 0,18$) und D) dem von **A3.2** abgespaltenen Polymer ($\bar{M}_n = 68.300$ g/mol, $U = 0,17$); Molmassen relativ zu Poly(styrol)-Standard

Trotz dieser fortgesetzten Initiierung weisen die einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche der Goldnanopartikel eine enge Molmassenverteilung auf. Dabei ist ebenfalls interessant zu beobachten, dass die zur Darstellung der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** nahezu identischen Bedingungen in diesem Fall nicht zur Bildung von freiem Polymer führen.

Tab. 4: Übersicht über die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung der „grafting from“-Polymerisation von Goldnanopartikeln

Probe	Umsatz (%)	Molmasse gesamt (g/mol)	Molmasse abgesp. (g/mol)	organischer Anteil (%)
A3.1 (2 h)	18	91.300	51.800	87
A3.2 (4 h)	33	139.700	68.300	90

Mit Hilfe der TGA wird bei den Proben **A3.1** und **A3.2** ein organischer Anteil von 87 bzw. 90 % gemessen. Diese absolute Zunahme von 3 % entspricht einer Steigerung des organischen Anteils relativ zum Goldanteil um ca. 34 %, was in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Zunahme der Molmasse der polymerumhüllten Goldteilchen ist. Auf diesem Weg werden die mit der GPC gemessenen Molmassen nochmals bestätigt.

Neben der Kontrolle des Polymerwachstums ist auch die Kontrolle über die Polymerendgruppen ein entscheidendes Kriterium für das Vorliegen einer „lebend“ radikalischen Polymerisation. Im vorliegenden Fall bedeutet dieses, dass nach der Aufarbeitung der polymerumhüllten Goldnanopartikel **A3.1** eine Reinitierung der Polymerketten und somit die Bildung von Blockcopolymeren möglich sein sollte. Um dieses zu überprüfen, werden die PBA-Goldnanopartikel **A3.1** mit MA bei erniedrigter Temperatur umgesetzt.

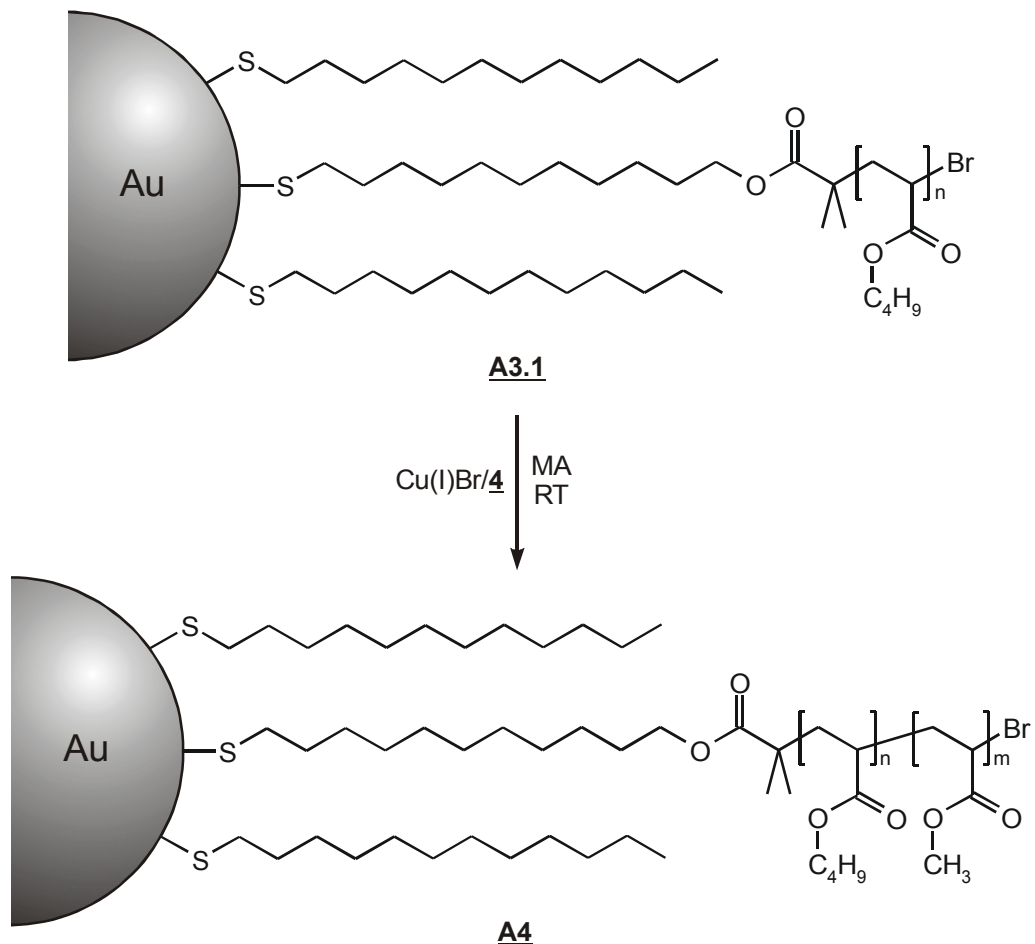


Abb. 57: Schematische Darstellung der Synthese von blockcopolymerfunktionalisierten Goldnanopartikeln **A4**

Eine exakte Berechnung des Initiator-Katalysator-Verhältnisses und des theoretischen Polymerisationsgrades ist in diesem Fall nicht möglich, die Werte können jedoch zu ca. 1:6 bzw. 16.000 abgeschätzt werden. Die Bildung des Blockcopolymers wird dabei wiederum GPC-chromatographisch überprüft. Wie in Abb. 58 deutlich wird, können die als Makroinitiator eingesetzten polymerumhüllten Goldnanopartikel **A3.1** teilweise reinitiiert werden. Dieses bedeutet, dass die Initiatorendgruppen auf der Oberfläche auch nach der Aufarbeitung zum Teil noch aktiv sind. Aufgrund der geringen Konzentration an Initiatorgruppierungen geht die Kontrolle über die Polymerisation allerdings verloren, was sich in einer deutlich bimodalen Verteilung mit einem hochmolekularen Anteil ausdrückt.

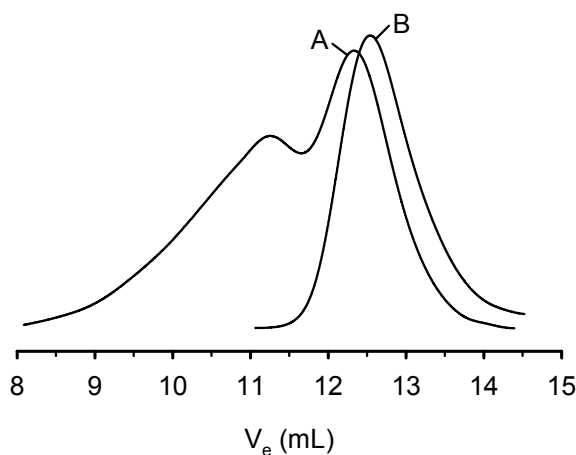


Abb. 58: Vergleich der GPC-Chromatogramme von A) PBA-*b*-PMA-funktionalisierten Goldnanopartikeln **A4** ($\bar{M}_n = 203.500$ g/mol, $U = 6,39$) und B) PBA-Goldnanopartikeln **A3.1** ($\bar{M}_n = 91.300$ g/mol, $U = 0,54$)

Der Umsatz liegt in diesem Fall aufgrund des großen eingestellten Polymerisationsgrades nur bei ungefähr 2 %. Der organische Anteil nimmt von 87 % für die PBA-Goldnanopartikel **A3.1** auf 93 % für die PBA-*b*-PMA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A4** zu. Dieses entspricht einer Steigerung des organischen Anteils relativ zum Goldanteil um 99 % und ist somit in guter Übereinstimmung mit der in der GPC beobachteten Molmassenzunahme der polymerumhüllten Teilchen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Polymerketten auf der Oberfläche der Goldnanopartikel entsprechend eines „lebend“ radikalischen Polymerisationsmechanismus gebildet werden. Pro Teilchen sind im Durchschnitt ca. drei Polymermoleküle auf der Oberfläche angebunden. Das Vorliegen von freiem Polymer kann durch den Vergleich der Messergebnisse der UV-Absorption und des Brechungsindex in der GPC gezeigt bzw. ausgeschlossen werden.

Untersuchungen zur Stabilität der Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien:

Bei der Betrachtung der thermischen Stabilität der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** ist von besonderem Interesse, inwieweit die Polymerumhüllung eine Stabilitätszunahme im Vergleich zu den Vorläuferverbindungen bewirkt. Aus diesem Grund wird die zeitabhängige UV/Vis-Absorption der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** bei 90 °C in Toluol bestimmt. Dabei wird ein Agglomerationsprozess beobachtet, der nach ca. 14 h beginnt und anschließend relativ zügig verläuft, wie am Entstehen und Wachstum der Oberflächenplasmonenbande bei einer Wellenlänge von ca. 520 nm abgelesen werden kann. Nach etwas mehr als 16 h sind bereits keine Nanopartikel mehr vorhanden. Stattdessen scheidet sich ein violetter Goldfilm auf der Glasoberfläche ab, der die vollständige Zersetzung der Nanopartikel belegt.

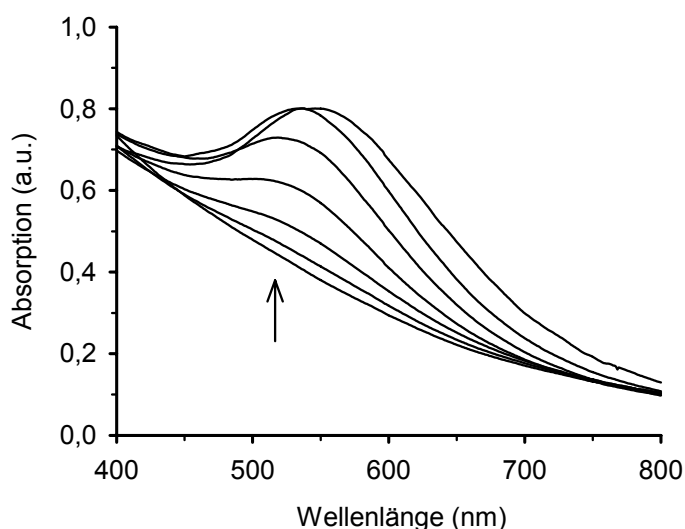


Abb. 59: UV/Vis-Spektren von dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1** in Toluol bei 90 °C nach 13, 14.40, 15.10, 15.30, 15.40, 15.50 und 16 h (Reihenfolge in Richtung des Pfeils)

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Teilchen auch bei erhöhter Temperatur über einen längeren Zeitraum intakt bleiben. Sobald allerdings die Stabilität der Partikel beeinträchtigt ist, setzt ein zügig verlaufender Agglomerationsprozess ein. Der Verlust der Stabilität wird dabei über die fortlaufende De- und Absorption von Dodecylthiolmolekülen ausgelöst.

Die initiator-modifizierten Goldnanopartikel **A2** als direkte Vorläufer der PBA-Goldnanopartikel **A3** werden nicht im Hinblick auf ihre thermische Stabilität untersucht. Aufgrund ihres Verhaltens ist jedoch eine deutliche Stabilitätsabnahme im Vergleich zu den dodecyl-derivatisierten Goldnanopartikeln **A1** zu erwarten. So agglomerieren initiator-funktionalisierte Nanopartikel in Lösung z.B. bereits nach wenigen Wochen, während dodecyl-derivatisierte Teilchen unter diesen Bedingungen über Monate stabil sind. Diese Instabilität ist möglicherweise auf die Beanspruchung der Teilchen während der Platzwechselforgänge, wahrscheinlicher aber auf die funktionelle Gruppe selbst zurückzuführen. So wird selbst bei Lagerung im Dunkeln unter Schutzgas bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach wenigen Wochen eine deutliche Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der initiator-funktionalisierten Goldnanopartikel **A2** beobachtet. Dabei treten neue Signale bei $\delta = 2,21$ und $\delta = 5,32$ ppm auf, wobei das zweitgenannte Signal, das im typischen Bereich für Doppelbindungen liegt, auch nach der Initiator-modifizierung der CdSe-Partikel beobachtet wird (s. Kap. 4.3, S. 63 ff). Da diese Veränderungen sowohl an dodecyl-derivatisierten Goldnanopartikeln **A1** als auch am Thiolinitiator **3** nicht auftreten, ist dieser Zersetzungsprozess vermutlich auf Wechselwirkungen der Partikel mit der funktionellen Gruppe zurückzuführen. Dabei tritt wahrscheinlich an der Initiator-gruppierung eine HBr-Eliminierung unter Bildung einer Doppelbindung auf (s. Abb. 60).

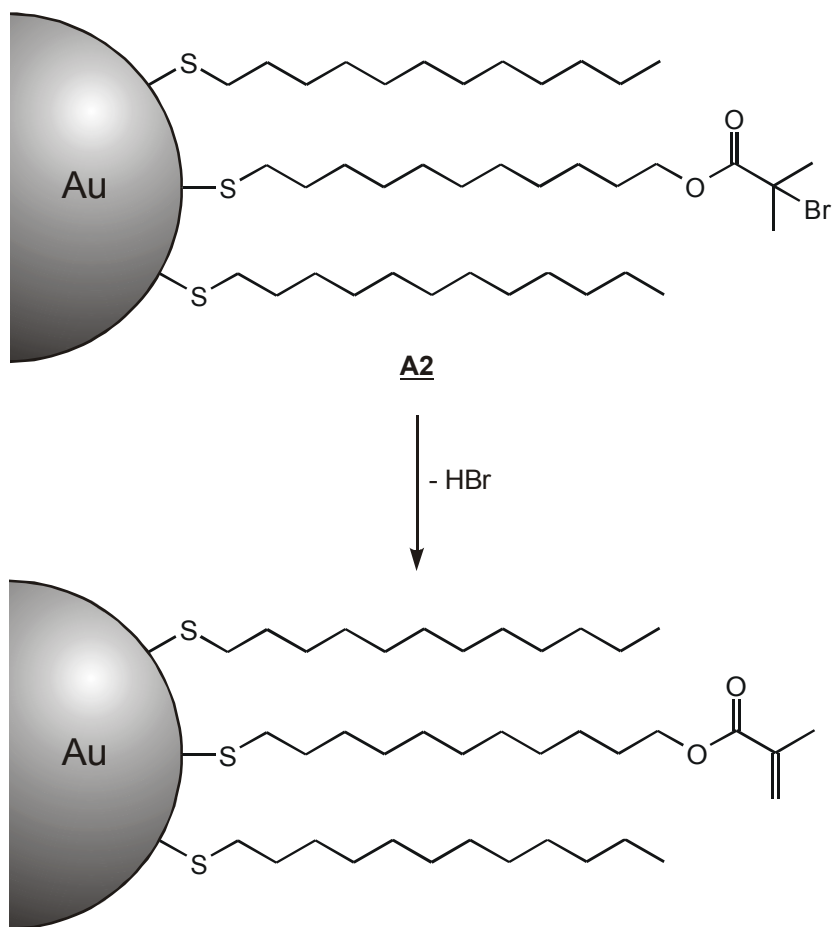


Abb. 60: Mögliche Zersetzung der α -Bromestergruppierung unter HBr-Eliminierung auf der Oberfläche von Goldnanopartikeln

Trotz dieser relativen Instabilität der direkten Vorläuferverbindung zeigt die Untersuchung der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** eine deutliche Stabilitätserhöhung im Vergleich zu den dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1**. So weist in diesem Fall der Goldkern auch nach 90 h noch keine Anzeichen einer Veränderung oder Agglomeration auf (s. Abb. 61). Die Polymerumhüllung der Teilchen führt somit zu einer deutlich erhöhten thermischen Stabilität gegenüber den dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1**.

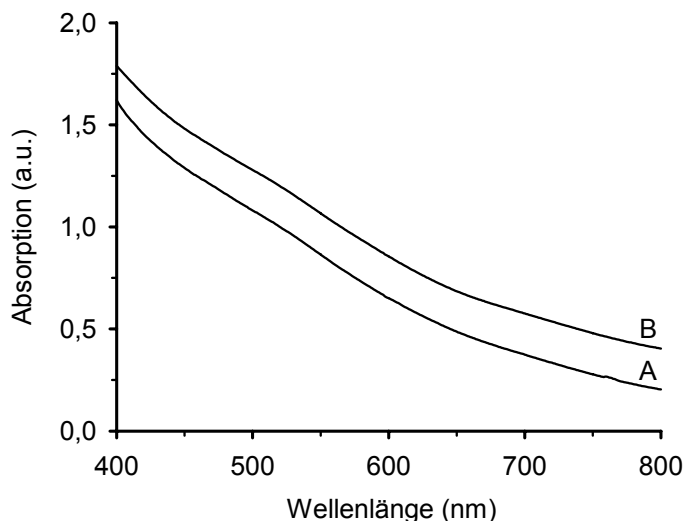


Abb. 61: UV/Vis-Spektren der PBA-Goldnanopartikel **A3** in Toluol bei 90 °C nach A) 0 und B) 90 h; die Spektren wurden bei 520 nm auf eine Absorption von 1 normiert und anschließend voneinander abgesetzt.

Grundlagen der Berechnungen:

Die in dieser Arbeit aufgeführten Ergebnisse basieren zum Teil auf verschiedenen Berechnungen, die hier in kurzer Form erläutert werden sollen.

Sofern der organische Anteil und die Dichten des Kerns und der Hülle des Hybridmaterials bekannt sind, kann entsprechend Gleichung 1 das Volumenverhältnis des Kerns zur Hülle berechnet werden. Bei gegebenem Kernradius und somit bekanntem Kernvolumen kann daraus der Gesamtradius des Hybridmaterials bestimmt werden.

$$x = \frac{d_2 V_2}{d_1 V_1 + d_2 V_2} \quad \text{Gleichung 1}$$

mit

- x = organischer Anteil
- d_1 = Dichte des Kerns
- d_2 = Dichte der Hülle
- V_1 = Volumen des Kerns
- V_2 = Volumen der Hülle

Ist anstelle des organischen Anteils die Gesamtdichte des Hybridmaterials bekannt, kann mit Hilfe von Gleichung 2 ebenfalls das Volumenverhältnis und daraus folgend der Gesamtradius berechnet werden.

$$d_{\text{ges}} = \frac{d_1 V_1 + d_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{Gleichung 2}$$

mit d_{ges} = Gesamtdichte des Hybridmaterials
 d_1 = Dichte des Kerns
 d_2 = Dichte der Hülle
 V_1 = Volumen des Kerns
 V_2 = Volumen der Hülle

Die auf den Goldnanopartikeln vorhandene Menge an Initiatorgruppierungen kann unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus der TGA und der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie berechnet werden.

$$x \cdot m_{\text{Au}} = a \cdot M_{\text{C12}} + b \cdot M_{\text{Ini}} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit x = organischer Anteil
 m_{Au} = eingesetzte Masse der initiatormodifizierten Goldnanopartikel **A2** [g]
 M_{C12} = Molmasse von Dodecylthiol (202 g/mol)
 M_{Ini} = Molmasse von **3** (353 g/mol)
 a = Stoffmenge an Dodecylthiol auf den Goldnanopartikeln **A2** [mol]
 b = Stoffmenge an **3** auf den Goldnanopartikeln **A2** [mol]

Aus der TGA wird dabei der organische Anteil x , über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie das Verhältnis von a zu b erhalten. Somit kann jeweils b , die Stoffmenge des Initiators **3** auf der Oberfläche der Nanopartikel, berechnet werden.

Mit Hilfe dieses Ergebnisses kann sowohl das Initiator-Katalysator-Verhältnis als auch der theoretische Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,\text{theor.}}$ bei 100 % Umsatz bestimmt werden. Bei dieser Berechnung ist zu berücksichtigen, dass hier lediglich Ergebnisse für die einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche, nicht aber für das gesamte polymerumhüllte Teilchen erhalten werden.

$$\bar{P}_{n,\text{theor.}} = \frac{[M]}{b} \quad \text{Gleichung 4}$$

mit $\bar{P}_{n,\text{theor.}}$ = theoretischer Polymerisationsgrad bei 100 % Umsatz
 $[M]$ = eingesetzte Menge des Monomers [mol]
 b = Stoffmenge an **3** auf den eingesetzten Nanopartikeln [mol]

Der theoretische Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,theor.}$ bildet zusammen mit dem Umsatz U die Grundlage für weitere Berechnungen. Der Umsatz der Polymerisation lässt sich dabei auf einfachem Wege gravimetrisch bestimmen.

$$U = \frac{m_{ges} - m_{NP}}{m_M} \quad \text{Gleichung 5}$$

mit U = Umsatz
 m_{ges} = erhaltene Masse [g]
 m_{NP} = eingesetzte Masse der initiatormodifizierten Nanopartikel [g]
 m_M = eingesetzte Masse des Monomers [g]

Hier ist lediglich zu berücksichtigen, dass zur Berechnung des Umsatzes bei einer „grafting from“-Polymerisation von der Gesamtmasse des erhaltenen Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterials die Masse der eingesetzten Nanopartikel abgezogen werden muss.

Das Produkt aus Umsatz U und theoretischem Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,theor.}$ ergibt den berechneten Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,ber.}$, der eine Bestimmung des zu erwartenden Molekulargewichts $\bar{M}_{n,ber.}$ der einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche erlaubt.

$$\bar{M}_{n,ber.} = \bar{P}_{n,ber.} \cdot M_M + M_{Ini} \quad \text{Gleichung 6}$$

mit $\bar{M}_{n,ber.}$ = berechnetes Zahlenmittel der Molmasse [g/mol]
 $\bar{P}_{n,ber.}$ = berechneter Polymerisationsgrad
 M_M = Molmasse des eingesetzten Monomers [g/mol]
 M_{Ini} = Molmasse des Thiolinitiators **3** (353 g/mol)

Der Quotient aus dem berechneten Molekulargewicht $\bar{M}_{n,ber.}$ und dem tatsächlichen, mit der GPC bestimmten Molekulargewicht \bar{M}_n des abgespaltenen Polymers ergibt die Initiatoreffizienz der α -Bromestergruppierungen auf der Oberfläche der Nanopartikel.

Mit Hilfe der absoluten Veränderung des organischen Anteils zweier unterschiedlicher Proben kann die relative Zunahme des organischen Anteils berechnet werden.

$$y = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \quad \text{Gleichung 7}$$

mit

- y = Zunahme des organischen Anteils
- a₁ = anorganischer Anteil in Probe 1
- b₁ = organischer Anteil in Probe 1
- a₂ = anorganischer Anteil in Probe 2
- b₂ = organischer Anteil in Probe 2

Dieses soll an einem Beispiel erläutert werden. Bei a₁ = 20 bzw. b₁ = 80 % und a₂ = 10 bzw. b₂ = 90 % folgt für y ein Wert von 2,3. Dieses bedeutet, dass der organische Anteil um den Faktor 2,3 relativ zum Goldanteil zunimmt. Daraus folgt, dass die Molmasse des Polymers der Probe 2 ebenfalls um den Faktor 2,3 im Vergleich zur Probe 1 ansteigen sollte. Auf diesem Weg kann z.B. die mit der GPC beobachtete Zunahme der Molmasse bei einer Blockcopolymerisation mit Hilfe der TGA verifiziert werden.

5.1.2 Goldnanopartikel mit harter Polymerhülle

Darstellung von Goldnanopartikeln mit harter Polymerhülle

Abweichend zur Darstellung von Goldnanopartikeln mit weicher Polymerhülle bietet sich zur Erzeugung eines Polymers mit hoher Glasübergangstemperatur die Verwendung von Methacrylaten als Monomeren an. Für diese sind ebenfalls Reaktionsbedingungen bekannt, die eine ATRP-Polymerisation bei erniedrigter Temperatur erlauben. Von HADDLETON et al. wurde z.B. ein Ligandentypus beschrieben, der die Polymerisation von Methacrylaten sogar bei RT ermöglicht.^[167] Ein typischer Vertreter ist das N-(*n*-Butyl)-2-pyridylmethanimin, das in Abb. 62 dargestellt ist. Bei der Anwendung dieses Systems auf die „grafting from“-Polymerisation von Goldnanopartikeln wird jedoch keine Polymerisation beobachtet. Die Gründe hierfür sind wahrscheinlich in einem veränderten sterischen Anspruch dieses Cu(I)-Komplexes bei der Initiierung im Vergleich zum Cu(I)/4-Komplex zu finden. Dieses lässt sich insofern verstehen, als die Initiatorgruppierung, im Gegensatz zu einer freien Polymerisation, nur von der der Partikeloberfläche abgewandten Seite aus zugänglich ist. Die Beobachtung, dass unter Verwendung von N-(*n*-Butyl)-2-pyridylmethanimin keine Polymerisation von der Oberfläche möglich ist, dürfte somit in einer gehinderten Initiierung begründet liegen.

Die Verwendung von Me₆Tren **4**, das zur Darstellung der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3** als Ligand eingesetzt wird, ist für die Polymerisation von Methacrylaten nicht geeignet. Dieses ist auf die hohe Reaktivität des Cu(I)/**4**-Komplexes zurückzuführen, wodurch bei Methacrylaten die Kontrolle über die Polymerisation verloren geht.^[169] Eine bei RT durchgeführte Polymerisation mit MMA ergibt beispielsweise ein Polymer mit einer Molmasse, die um den Faktor vier über dem theoretischen Molekulargewicht liegt, und einer Uneinheitlichkeit von 0,95.

Ein anderer Ligand, der Polymerisationen von Methacrylaten bei relativ niedrigen Temperaturen ermöglicht, ist HMTETA (1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin) (s. Abb. 62). Die Reaktionstemperatur liegt bei Verwendung dieses Liganden in der Regel nicht niedriger als 60 °C.^[239] Diese Temperatur führt bei Einsatz der initiatorfunktionalisierten Goldnanopartikel **A2** allerdings bereits zu einer deutlichen Teilagglomeration, weswegen eine niedrigere Polymerisationstemperatur erforderlich ist. So werden unter Verwendung von HMTETA freie ATRP-Polymerisationen von MMA bei 50 und 40 °C durchgeführt und hinsichtlich des erhaltenen Polymers untersucht. Dabei zeigt sich, dass bei 50 °C die Initiatoreffizienz nahe bei eins liegt, während diese bei 40 °C auf einen Wert von ca. 0,5 - 0,6 abfällt.

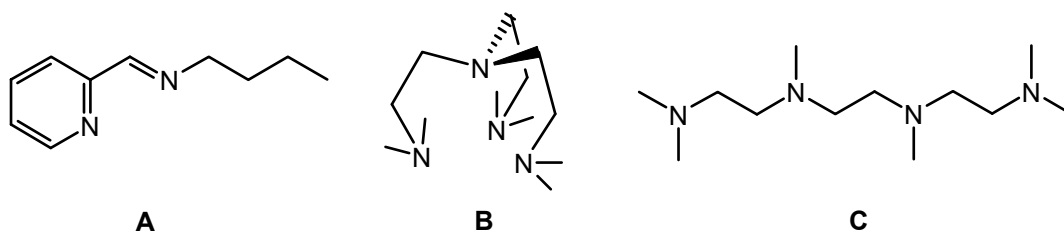


Abb. 62: Beispiele von unterschiedlichen Liganden, die für eine ATRP-Polymerisation bei erniedrigter Temperatur geeignet sind: N-(*n*-Butyl)-2-pyridylmethanimin (A), Me₆Tren **4** (B) und HMTETA (C)

Die Uneinheitlichkeit liegt in beiden Fällen bei einem Wert von 0,25. Aufgrund dieser Ergebnisse scheint eine Reaktionstemperatur von 40 °C noch geeignet, um eine „grafting from“-Polymerisation unter Verwendung von Methacrylaten durchzuführen.

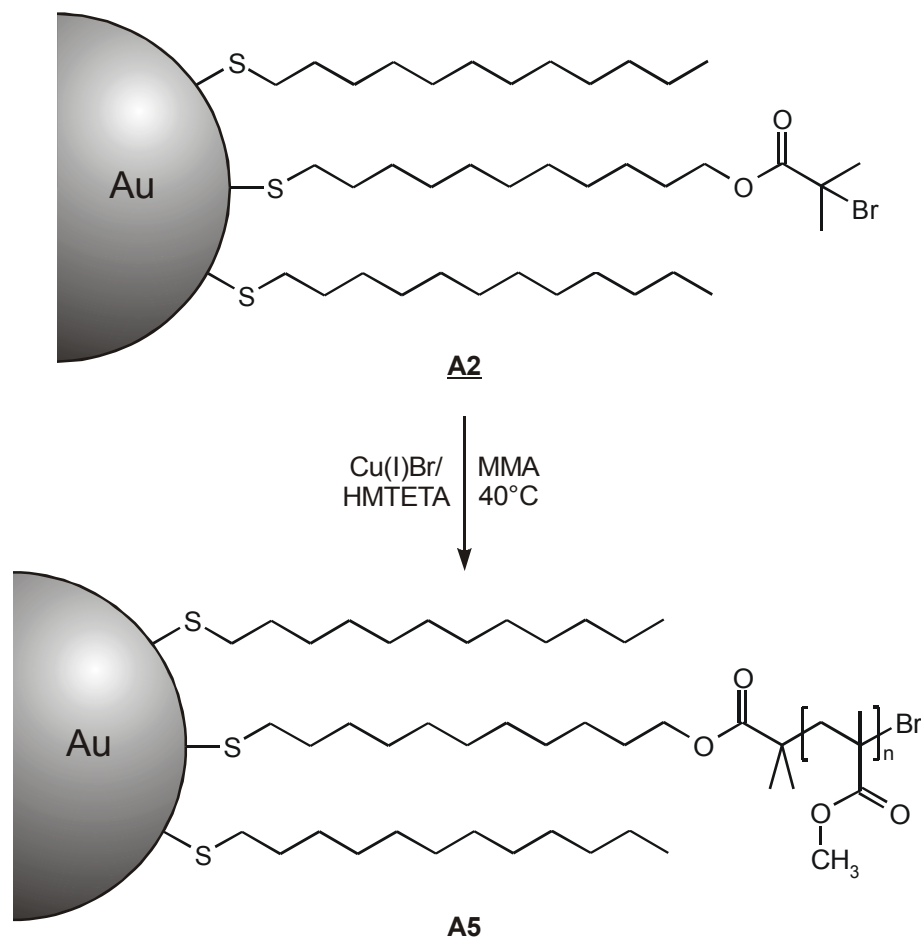


Abb. 63: Schematische Darstellung der Polymerumhüllung von initiatormodifizierten Goldnanopartikeln **A2** mit MMA bei erniedrigter Temperatur

Wie auch im Fall der PBA-Goldnanopartikel **A3** kann das Initiator-Katalysator-Verhältnis und der theoretische Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,theor.}$ bei der Darstellung der PMMA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A5** leicht berechnet werden. Die Werte liegen hier bei ca. 1:0,8 bzw. 800. Das so dargestellte Hybridmaterial ähnelt in seinem Verhalten wiederum auffällig dem entsprechenden freien Polymer.

Untersuchung von Goldnanopartikeln mit harter Polymerhülle

Die Untersuchung der PMMA-Goldnanopartikel **A5** erfolgt, wie auch die Untersuchung der PBA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A3**, mit unterschiedlichen Methoden, um eine möglichst vollständige Übersicht über die Eigenschaften der Teilchen zu erhalten. Dabei zeigt sich erwartungsgemäß, dass die polymerumhüllten Goldteilchen in beiden Fällen ein nahezu identisches Verhalten aufweisen. Die für die PBA-Goldnanopartikel **A3** im

vorangehenden Kapitel dargestellten Überlegungen z.B. hinsichtlich des Aussehens des Hybridmaterials oder der Berechnung einiger Kenngrößen sind somit vollständig auf die PMMA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A5** übertragbar.

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der PMMA-Goldnanopartikel **A5** ergibt, dass auch bei einer im Vergleich zur Darstellung der PBA-Goldnanopartikel **A3** leicht erhöhten Reaktionstemperatur von 40 °C keine Veränderung des Absorptionsverhaltens durch die Polymerisation bewirkt wird. Die Stabilität des Goldkerns ist somit auch unter diesen Bedingungen gegeben.

Mit Hilfe der TGA wird für die PMMA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A5** ein organischer Anteil von 93 % erhalten, was entsprechend Gleichung 7 (S. 99) eine relative Zunahme des organischen Anteils um den Faktor 26 im Vergleich zu den initiator-funktionalisierten Goldnanopartikeln **A2** bedeutet. Der Massenverlust tritt dabei erst bei einer deutlich erhöhten Temperatur auf, wobei das Maximum des Massenverlustes bei ca. 380 °C liegt.

Über den organischen Anteil kann mit Hilfe von Gleichung 1 (S. 96) ebenfalls das Verhältnis des Volumens des Goldkerns zur Hülle und damit der Radius der Teilchen berechnet werden. Wie bereits bei den PBA-Goldnanopartikeln **A3** (s. Kap. 5.1.1, S. 81) ist hier die Berechnung von zwei Verhältnissen möglich. Für eine Dichte des Goldkerns von 19,32 g/cm³ und einer angenommenen Gesamtdichte der Hülle von 1,15 g/cm³ wird für das Verhältnis des Goldkerns zur gesamten Hülle ein Wert von ca. 1:220 erhalten. Für einen Massenanteil der Polymerhülle von 89 %, einer Dichte der niedermolekular stabilisierten Goldteilchen von 2,52 g/cm³ und einer Dichte der Polymerhülle von 1,190 g/cm³, was der Dichte von freiem PMMA entspricht, wird ein Verhältnis der niedermolekular stabilisierten Goldteilchen zur Polymerhülle von 1:18 berechnet. Mit Hilfe dieser Verhältnisse wird für einen Radius des Goldkerns von 0,75 nm bzw. einen Radius der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** von 1,65 nm ein Gesamtradius der PMMA-Goldnanopartikel **A5** von 4,5 bzw. 4,3 nm erhalten.

Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der PMMA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A5** liefert ein Spektrum, das mit dem von freiem PMMA identisch ist (s. Abb. 64). Signale, die auf niedermolekulare Verbindungen zurückzuführen sind, können nicht detektiert werden.

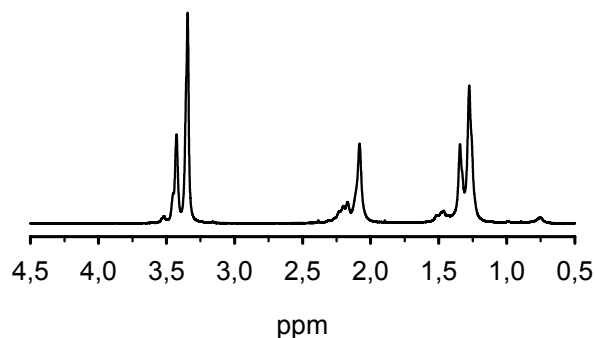


Abb. 64: ^1H -NMR-Spektrum der polymerumhüllten Goldnanopartikel **A5** in d_6 -Benzol

Wie auch im Fall der PBA-Goldnanopartikel **A3** führt der große Abstand der meisten Monomereinheiten von der Goldoberfläche dazu, dass keine signifikante Verbreiterung der Signale durch eine veränderte Spinrelaxation mehr beobachtet wird. Die ^1H -NMR-Untersuchung bestätigt damit indirekt die mit der TGA festgestellte starke Zunahme des organischen Anteils.

Die Abspaltung des Polymers von der Oberfläche erfolgt bei den PMMA-Goldnanopartikeln **A5** mit der in Abb. 54 (S. 87) schematisch dargestellten Methode. Allerdings wird in diesem Fall aufgrund des verwendeten Monomers anstelle von *n*-Butanol Methanol zur Umesterung verwendet. Die polymerumhüllten Goldteilchen können wiederum mittels GPC vermessen und so mit dem abgespaltenen Polymer verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass die einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche eine sehr enge Molmassenverteilung mit einer Uneinheitlichkeit von 0,19 aufweisen. Damit ist ein wichtiges Kriterium für das Vorliegen einer „lebend“ radikalischen Polymerisation erfüllt. Wie aufgrund der starken Zunahme des organischen Anteils zu erwarten ist, weisen die polymerumhüllten Goldnanopartikel **A5** mit 304.500 g/mol eine höhere Molmasse als die PBA-Goldnanopartikel **A3** auf. Aus dem Verhältnis der Molekulargewichte des polymerumhüllten Teilchens zum abgespaltenen Polymer kann eine Belegung mit ca. drei Polymerketten pro Goldpartikel abgeschätzt werden, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen PBA-Goldnanopartikel **A3** ist. Ein Vergleich der GPC-Ergebnisse, die aus der UV-Absorption bzw. aus der Messung des Brechungsindex erhalten werden, zeigt, dass im Fall der PMMA-Goldnanopartikel **A5** kein freies Polymer gebildet wird.

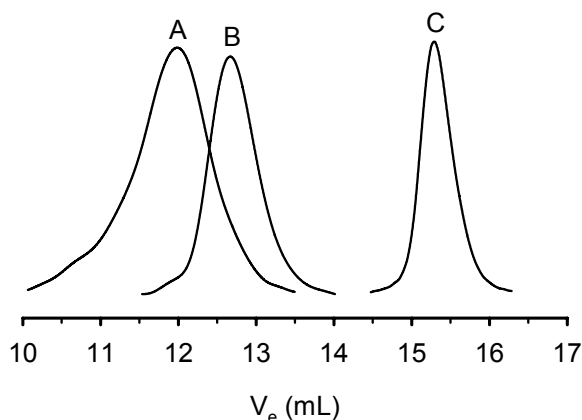


Abb. 65: GPC-Chromatogramme von A) PMMA-funktionalisierten Goldnanopartikeln **A5** ($\bar{M}_n = 304.500$ g/mol, $U = 0,72$), B) dem von der Oberfläche abgespaltenen Polymer ($\bar{M}_n = 109.200$ g/mol, $U = 0,19$) und C) dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1** ($\bar{M}_n = 4.700$ g/mol, $U = 0,14$); Molmassen relativ zu Poly(styrol)-Standard

Mit Hilfe des Umsatzes von 43 % und des theoretischen Polymerisationsgrades $\bar{P}_{n,theor.}$ von 800 kann bei dieser „grafting from“-Polymerisation eine Initiatoreffizienz von ca. 33 % berechnet werden. Dieses würde bei Vorliegen von $Au_{127}(SC_{12})_{40,5}(\mathbf{3})_{12,5}$ -Teilchen als typischen Vertretern bedeuten, dass im Durchschnitt ca. vier Polymerketten pro Partikel gebildet werden. Die anhand der GPC-Ergebnisse angenommene Anzahl an Polymerketten pro Teilchen ist somit in guter Übereinstimmung mit der berechneten Initiatoreffizienz.

Die Darstellung von Goldnanopartikeln mit harter Polymerhülle gelingt über die „grafting from“-Polymerisation von MMA bei 40 °C. Die Stabilität des Goldkerns ist unter diesen Bedingungen gegeben. Die Polymerisation führt dabei zu einer deutlichen Zunahme des organischen Anteils und einer Vergrößerung des Teilchendurchmessers. Die einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche der Partikel zeigen eine enge Molmassenverteilung. Das Vorliegen von freiem Polymer kann in diesem Fall ausgeschlossen werden. Pro Teilchen sind im Durchschnitt drei bis vier Polymerketten angebunden.

5.1.3 Goldnanopartikel mit funktioneller Polymerhülle

Darstellung von Goldnanopartikeln mit funktioneller Polymerhülle

Mittlerweile ist eine Reihe von Möglichkeiten bekannt, um mit Hilfe der ATRP Polymere mit funktionellen Gruppen zu synthetisieren.^[16] Dabei sind prinzipiell zwei Methoden zu unterscheiden. Zum einen kann durch Verwendung von entsprechend funktionalisierten Monomeren direkt das gewünschte Polymer dargestellt werden, zum anderen ist bei Einsatz von Monomeren, die eine reaktive Gruppe aufweisen, eine anschließende polymeranaloge Umsetzung zur gewünschten Funktionalität möglich. In der vorliegenden Arbeit wird die zweite Variante bevorzugt, da diese deutlich variabler in Bezug auf die darstellbaren funktionellen Gruppen ist. Die polymerumhüllten Goldnanopartikel sollten auf diesem Weg zu völlig unterschiedlich funktionalisierten Materialien umgesetzt werden können. Die gebräuchlichsten Funktionalitäten, die sich für solch eine Vorgehensweise anbieten, sind dabei Alkohol-, Amin- oder Säuregruppierungen. Unter Berücksichtigung des möglichen negativen Einflusses von basischen oder aciden Gruppierungen auf die Stabilität der Goldnanopartikel wird HEMA (2-Hydroxyethylmethacrylat) als Monomer gewählt, das in seiner trimethylsilylgeschützten Form als TMS-HEMA (2-(Trimethylsilyloxy)-ethylmethacrylat) eingesetzt wird. Durch Schützung der funktionellen Gruppe wird dabei eine Polaritätserhöhung der Polymerisationslösung, die möglicherweise zu einer verminderten Löslichkeit der initiatorfunktionalisierten Nanopartikel **A2** führen würde, vermieden. Die TMS-Gruppe kann nach der Polymerisation einfach entschützt werden, wobei die Alkoholfunktion generiert wird.

Eine freie ATRP-Polymerisation, bei der das TMS-HEMA mit MMA bei 40 °C im Verhältnis von 1:3 copolymerisiert wird, zeigt, dass das gebildete Polymer unter diesen Bedingungen eine enge Molmassenverteilung mit einer Uneinheitlichkeit von 0,26 und ein Molekulargewicht, das nah am theoretischen liegt, aufweist. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt, dass das TMS-HEMA dabei entsprechend der Ausgangskonzentrationen in die Polymerkette eingebaut wird. Die Darstellung von PMMA-co-PTMS-HEMA-Goldnanopartikeln **A6** wird aufgrund dieser Ergebnisse entsprechend Abb. 63 (S. 101) in Analogie zur Darstellung der PMMA-Goldnanopartikel **A5** durchgeführt.

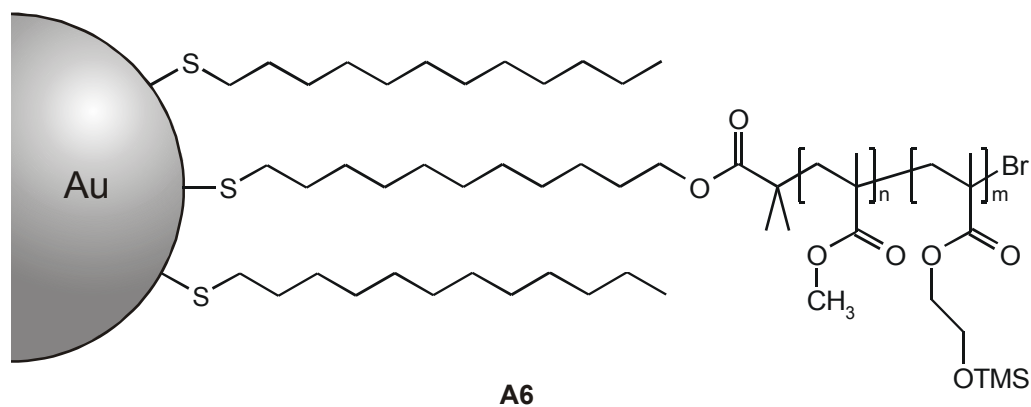


Abb. 66: Schematische Darstellung von PMMA-*co*-PTMS-HEMA-funktionalisierten Goldnanopartikeln **A6**

Das molare Verhältnis von TMS-HEMA zu MMA liegt bei der „grafting from“-Polymerisation bei 1:4, das eingestellte Initiator-Katalysator-Verhältnis ergibt sich zu 1:1 und der theoretische Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,theor.}$ zu ca. 500. Die TMS-Schutzgruppe erweist sich als so stabil, dass die PMMA-*co*-PTMS-HEMA-Goldnanopartikel **A6** problemlos mit den bereits bekannten Methoden untersucht werden können.

Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt nach der Polymerisation durch Umsetzung der polymerumhüllten Goldteilchen **A6** mit TBAF (Tetrabutylammoniumfluorid) (s. Abb. 67). Dabei werden durch die Generierung der polaren Alkoholgruppe die Eigenschaften des Materials deutlich verändert. So ist z.B. für die PMMA-*co*-PHEMA-Goldnanopartikel **A7** im Gegensatz zu **A6** keine Löslichkeit mehr in Toluol oder THF gegeben. Die Unterschiede und Gemeinsamkeiten in den Eigenschaften der beiden polymerumhüllten Goldteilchen werden im Folgenden herausgearbeitet.

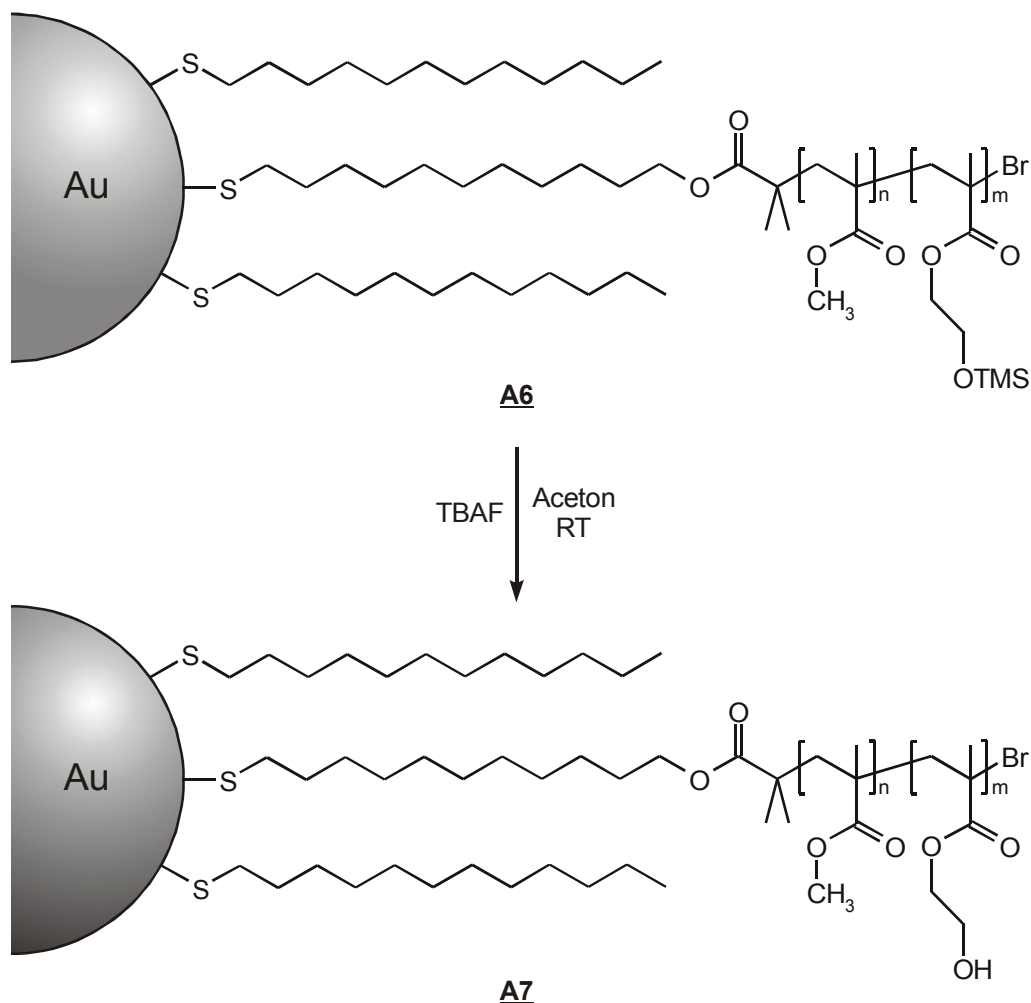


Abb. 67: Schematische Darstellung der Abspaltung der TMS-Schutzgruppe unter Generierung der PMMA-*co*-PHEMA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A7**

Untersuchung von Goldnanopartikeln mit funktioneller Polymerhülle

Die Untersuchung von Goldnanopartikeln mit funktioneller Polymerhülle erfolgt, soweit wie möglich, sowohl an den PMMA-*co*-PTMS-HEMA-Goldnanopartikeln **A6** als auch an den PMMA-*co*-PHEMA-Goldnanopartikeln **A7**. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften beider Substanzen sind jedoch nicht alle Methoden gleichermaßen geeignet. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen zeigen, dass die polymerumhüllten Goldnanopartikel **A6** und **A7** wiederum als Analogon der PBA-Goldnanopartikel **A3** angesehen werden können.

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der PMMA-*co*-PTMS-HEMA-Goldnanopartikel **A6** und der PMMA-*co*-PHEMA-Goldnanopartikel **A7** ergibt, dass sowohl durch die Polymerisation als auch die anschließende Abspaltung keine Veränderung des

Absorptionsverhaltens bewirkt wird. Die Stabilität des Goldkerns ist somit auch bei Verwendung eines funktionalisierten Monomers gegeben.

Die TGA zeigt für die PMMA-*co*-PTMS-HEMA-Goldnanopartikel **A6** einen organischen Anteil von 90 %, wobei das Maximum des Massenverlustes bei einer Temperatur von ca. 360 °C liegt. Mit Hilfe von Gleichung 7 (S. 99) kann eine relative Zunahme des organischen Anteils um den Faktor 17 im Vergleich zu den initiatorfunktionalisierten Goldnanopartikeln **A2** berechnet werden. Zusätzlich kann über den organischen Anteil, wie auch bei den anderen polymerumhüllten Goldnanopartikeln, unter Verwendung von Gleichung 1 (S. 96) das Verhältnis des Volumens des Goldkerns zur Hülle und daraus folgend der Gesamtradius bestimmt werden. Dabei ist wiederum die Berechnung von zwei Volumenverhältnissen möglich, wobei für die Dichte der Polymerhülle in diesem Fall der Wert von PMMA angenommen wird. Bei einer Dichte des Goldkerns von 19,32 g/cm³ und einer Gesamtdichte der Hülle von 1,15 g/cm³ wird so für das Verhältnis des Goldkerns zur gesamten Hülle ein Wert von ca. 1:150 erhalten. Für einen Massenanteil der Polymerhülle von 85 %, einer Dichte der niedermolekular stabilisierten Goldteilchen von 2,52 g/cm³ und einer Dichte der Polymerhülle von 1,190 g/cm³ wird ein Verhältnis der niedermolekular stabilisierten Goldteilchen zur Polymerhülle von 1:12 berechnet. Mit Hilfe dieser Verhältnisse wird für einen Radius des Goldkerns von 0,75 nm bzw. einen Radius der dodecylderivatisierten Goldnanopartikel **A1** von 1,65 nm ein Gesamtradius der PMMA-*co*-PTMS-HEMA-Goldnanopartikel **A6** von 4,0 bzw. 3,8 nm erhalten.

Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung der PMMA-*co*-PTMS-HEMA-Goldnanopartikel **A6** werden keine Hinweise auf niedermolekulare Verbindungen gefunden (s. Abb. 68). Am auffälligsten sind die Signale bei $\delta = 4,08$ und $\delta = 0,16$ ppm, die auf die Methylengruppe am geschützten Alkohol bzw. die TMS-Schutzgruppe selbst zurückzuführen sind. Anhand dieses Spektrums ist es möglich, den prozentualen Anteil des TMS-HEMA am gesamten Polymer zu berechnen. Dabei ergibt sich, dass auch bei der „grafting from“-Polymerisation die Monomere entsprechend ihrer Ausgangskonzentration eingebaut werden.

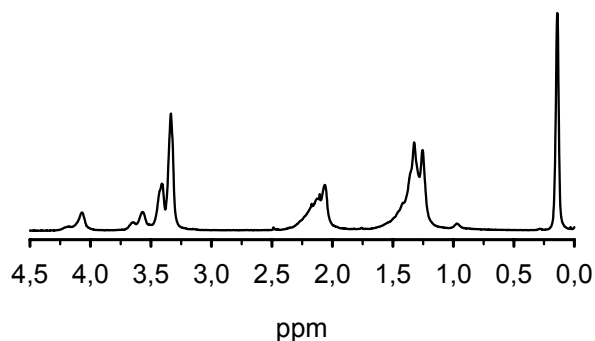


Abb. 68: ^1H -NMR-Spektrum der polymerumhüllten Goldnanopartikel **A6** in d_6 -Benzol

Nach der Abspaltung der Schutzgruppe wird in der TGA für die PMMA-*co*-PHEMA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A7** ein organischer Anteil von 88 % erhalten. Dieses entspricht einer relativen Abnahme des organischen Anteils gegenüber den PMMA-*co*-PTMS-HEMA-Goldnanopartikeln **A6** um ca. 19 %. Die berechnete Abnahme des organischen Anteils liegt im Vergleich dazu bei 12 %. Der Massenverlust tritt in mehreren, relativ gut voneinander getrennten Stufen auf. Die erste Stufe beginnt bereits bei ca. 160 °C und führt zu einem Massenverlust von ca. 17 %, die zweite Stufe fängt bei 250 °C an und ergibt einen Massenverlust von ca. 8 %, während die dritte Stufe bei 300 °C beginnt und einen Massenverlust von 63 % zeigt, wobei das Maximum des Massenverlustes dieser Stufe bei ca. 360 °C liegt. Dabei ist davon auszugehen, dass die ersten beiden Stufen auf Prozesse zurückzuführen sind, die an den OH-funktionalisierten oder benachbarten Monomereinheiten ablaufen, während die dritte Stufe durch den Abbau der MMA-Einheiten hervorgerufen wird.

Zusätzlich kann in Analogie zu den anderen polymerumhüllten Goldnanopartikeln mit Hilfe des organischen Anteils über die Volumenverhältnisse wiederum der Radius des gesamten Teilchens berechnet werden. Bei einer angenommenen Dichte der Polymerhülle von $1,190 \text{ g/cm}^3$, was der Dichte von PMMA entspricht, werden Gesamtradien der PMMA-*co*-PHEMA-funktionalisierten Goldnanopartikel **A7** von 3,8 bzw. 3,6 nm erhalten. Ob durch die Abspaltung der TMS-Schutzgruppe tatsächlich eine Verkleinerung des Radius bewirkt wird oder vielmehr die Dichte der Polymerhülle variiert, ist mit den vorliegenden Messergebnissen nicht zu klären.

Im ^1H -NMR-Spektrum der PMMA-*co*-PHEMA-Goldnanopartikel **A7** ist ebenfalls deutlich die Abtrennung der Schutzgruppe zu erkennen.* So ist das Signal bei $\delta = 0,16$ ppm, das auf die TMS-Gruppierung zurückzuführen ist, nicht mehr zu detektieren.

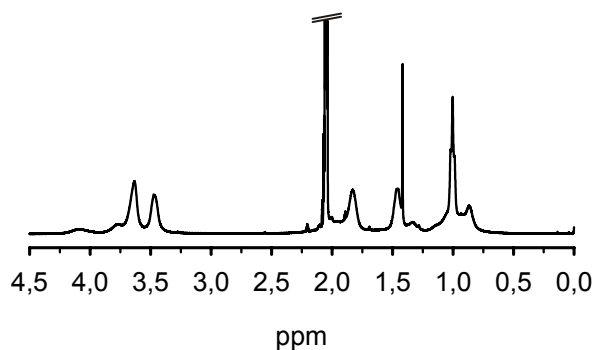


Abb. 69: ^1H -NMR-Spektrum der polymerumhüllten Goldnanopartikel **A7** in d_6 -Aceton

Die Abtrennung der Schutzgruppe ist somit nach den vorliegenden Ergebnissen vollständig und führt auf einfachem Wege zu einer OH-funktionalisierten Polymerhülle.

Die Abspaltung der einzelnen Polymerketten von den PMMA-*co*-PHEMA-Goldnanopartikeln **A7** wird entsprechend Abb. 54 (S. 87) durchgeführt, wobei in diesem Fall wiederum Methanol zur Umesterung verwendet wird. Bei dem abgespaltenen Polymer handelt es sich, da die Umesterung ebenfalls an den HEMA-Gruppierungen stattfindet, dementsprechend um reines PMMA. Die Polymerketten werden mittels GPC untersucht und mit den polymerumhüllten Goldteilchen verglichen (s. Abb. 70). Aufgrund des Löslichkeitsverhaltens können dabei lediglich die PMMA-*co*-PTMS-HEMA-Goldnanopartikel **A6** untersucht werden. Die einzelnen Polymerketten weisen eine enge Molmassenverteilung mit einer Uneinheitlichkeit von 0,37 und eine Molmasse von 25.400 g/mol auf. Die polymerumhüllten Goldnanopartikel **A6** weisen im Vergleich dazu eine Molmasse von 95.000 g/mol auf. Aus dem Verhältnis der Molekulargewichte der polymerumhüllten Teilchen zum abgespaltenen Polymer kann eine Belegung mit ca. vier Polymerketten pro Goldpartikel abgeschätzt werden.

* Bei einem Vergleich der beiden ^1H -NMR-Spektren in Abb. 68 und 69 sind die unterschiedlichen Lösungsmittel zu berücksichtigen.

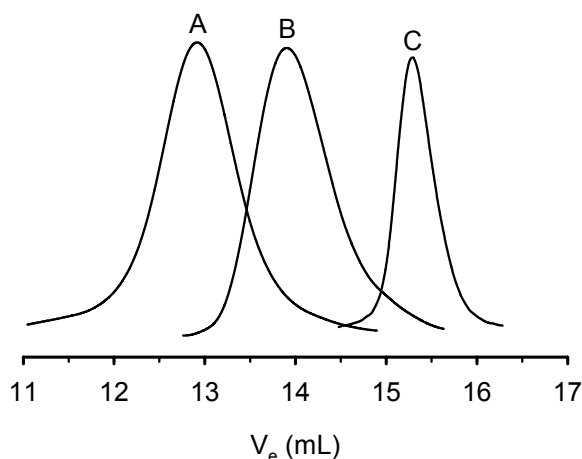


Abb. 70: GPC-chromatographische Untersuchungen von A) PMMA-co-PTMS-HEMA-Goldnanopartikeln **A6** ($\bar{M}_n = 95.000$ g/mol, $U = 0,55$), B) dem von der Oberfläche abgespaltenen Polymer ($\bar{M}_n = 25.400$ g/mol, $U = 0,37$) und C) den dodecylderivatisierten Goldnanopartikeln **A1** ($\bar{M}_n = 4.700$ g/mol, $U = 0,14$); Molmassen relativ zu Poly(styrol)-Standard

Mit Hilfe des Umsatzes von 22 % und des theoretischen Polymerisationsgrades $\bar{P}_{n,theor.}$ von 500 kann bei dieser „grafting from“-Polymerisation eine Initiatoreffizienz von ca. 44 % berechnet werden. Dieses würde bei Vorliegen von $Au_{127}(SC_{12})_{40,5}(\mathbf{3})_{12,5}$ -Teilchen als typischen Vertretern bedeuten, dass im Durchschnitt ca. fünf bis sechs Polymerketten pro Partikel gebildet werden. Die anhand der GPC-Ergebnisse angenommene Anzahl an Polymerketten pro Teilchen ist somit in guter Übereinstimmung mit der berechneten Initiatoreffizienz.

Die Darstellung von Goldnanopartikeln mit funktioneller Polymerhülle gelingt über die „grafting from“-Copolymerisation von MMA und TMS-HEMA bei 40 °C mit anschließender Abspaltung der Schutzgruppe. Die Stabilität des Goldkerns ist unter diesen Bedingungen gegeben. Die einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche der Partikel zeigen eine enge Molmassenverteilung. Pro Teilchen sind im Durchschnitt vier bis sechs Polymerketten angebunden.

5.1.4 Zusammenfassung

Die Darstellung von Polymer-Goldnanopartikel-Hybridmaterialien mit weicher, harter und funktioneller Polymerhülle gelingt mittels ATRP bei erniedrigter Temperatur. Dabei werden unterschiedliche Katalysatorsysteme zur Erzeugung der Polymerhülle verwendet. Die Stabilität des Goldkerns während der Polymerisation ist in allen Fällen gegeben. Die Polymerisationen führen zu einer deutlichen Zunahme des organischen Anteils und einer Vergrößerung des Teilchendurchmessers, was mit einer erhöhten thermischen Stabilität im Vergleich zu niedermolekular stabilisierten Teilchen verbunden ist. Die verschiedenen Produkte lassen sich als Goldkerne mit aufgefropften Polymerketten beschreiben.

Tab. 5: Übersicht über die verschiedenen Polymer-Goldnanopartikel-Hybridmaterialien

Probe	Molmasse gesamt (g/mol)	$U_{\text{ges.}}$	Molmasse abgesp. (g/mol)	$U_{\text{abgesp.}}$	organischer Anteil (%)	$r_{\text{ges.}}^{\text{a)}}$ (nm)
<u>A3</u>	206.400	0,63	79.100	0,25	90	4,1
<u>A5</u>	304.500	0,72	109.200	0,19	93	4,4
<u>A6</u>	95.000	0,55	25.400	0,37	90	3,9

^{a)} Mittelwert aus den mit Hilfe von Gleichung 1 (S. 96) über die Volumenverhältnisse berechneten Radien

Im Durchschnitt sind drei bis sechs Polymermoleküle auf der Oberfläche der Partikel angebunden. Die Kriterien einer „lebenden“ Polymerisation sind, soweit untersucht, in allen Fällen erfüllt.

5.2 Polymermodifizierung von CdSe-Nanopartikeln

5.2.1 Voruntersuchungen

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene Polymermodifizierung von Goldnanopartikeln erfolgt, soweit dieses mit den verwendeten Untersuchungsmethoden zu beurteilen ist, ohne eine Beeinflussung durch die elektronische und katalytische Aktivität des Goldkerns. Aufgrund der völlig anderen elektronischen Struktur der CdSe-Nanopartikel ist diese Beobachtung jedoch nicht unbedingt auf diese übertragbar. So zeigt sich z.B. bei Zugabe einer Lösung von tributylphosphinoxidstabilisierten CdSe-Nanopartikeln, die mit den TOPO-stabilisierten CdSe-Teilchen **C1** nahezu identisch sind, zu einem Cu(I)-Komplex eine deutliche Veränderung der optischen Eigenschaften der Teilchen. Die typische, leuchtend orange Farbe geht dabei innerhalb von Sekunden in einen braunen Farbton über, wobei ebenfalls ein vollständiges Löschen der Fluoreszenz beobachtet wird. Die zu Grunde liegenden Prozesse sind nicht vollständig geklärt, wahrscheinlich ist jedoch eine teilweise Verdrängung der Cd-Ionen aus den Partikeln und deren Ersatz durch Cu-Ionen.^[19] Inwieweit dabei eine Oxidation des Cu(I) zu Cu(II) stattfindet, ist nicht zu beurteilen.* Sollte unter den gegebenen Bedingungen ein vollständiger Austausch des Cadmiums gegen das Kupfer erreicht werden, würden entsprechend der bei diesem Versuch eingesetzten Mengen ca. ein Drittel der gesamten Metallatome im Kern ersetzt.

Wird die Zugabe des Cu(I)-Komplexes zu den CdSe-Teilchen in Gegenwart eines Monomers durchgeführt, kann die Bildung von Polymer beobachtet werden (s. Abb. 71). Auch hier sind die ablaufenden Prozesse, die zur Initiierung führen, nicht geklärt. Möglich ist, dass der bereits veränderte CdSe- bzw. CuCdSe-Kern die Abstraktion eines Wasserstoffradikals aus dem Monomer fördert, wodurch die Polymerisation initiiert werden kann.

* So liegt z.B. im „Kupfer(II)-sulfid“ tatsächlich ein Kupfer(I,II)-sulfid vor, das gemäß der Formulierung $\text{Cu}^{(I)}_2\text{Cu}^{(II)}(\text{S}_2)\text{S}$ beschrieben werden kann.^[65]

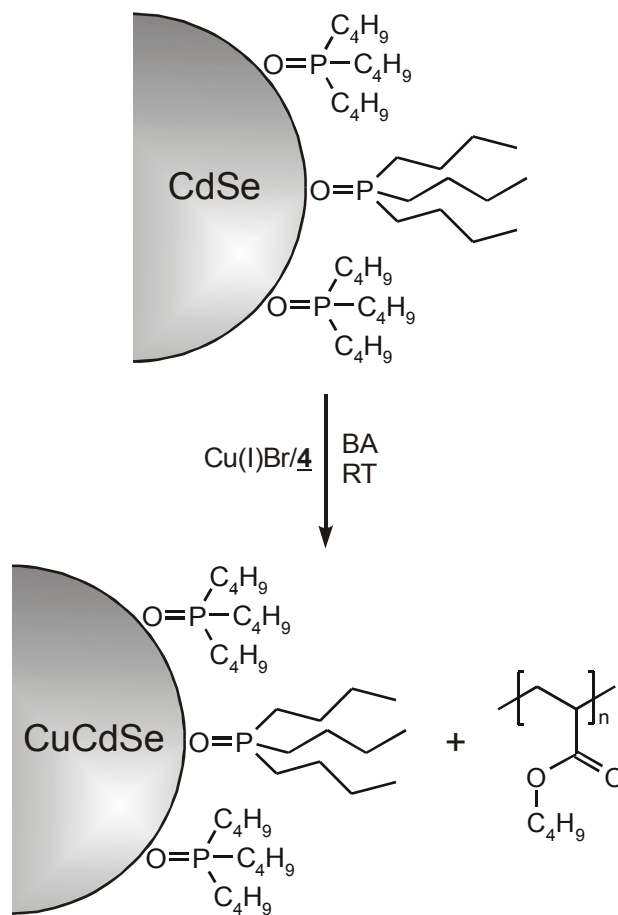


Abb. 71: Mögliche Reaktion zwischen tributylphosphinoxidstabilisierten CdSe-Nanopartikeln und dem Cu(I)/4-Komplex

Ein ähnlicher Effekt wird auch für die Initiierung einer freien radikalischen Polymerisation durch mit UV-Licht angeregte CdS-Partikel postuliert.^[240] Das gebildete Polymer weist im vorliegenden Fall eine Molmasse von 895.100 g/mol und eine Uneinheitlichkeit von 0,43 auf. Der Mechanismus des Polymerwachstums ist aufgrund dieser Ergebnisse nicht zu klären, wahrscheinlich erscheint jedoch ein radikalischer Polymerisationsverlauf. Die Nanopartikel sind rein optisch homogen im gebildeten Polymer verteilt.

Aufgrund des erheblichen Einflusses der stabilisierenden Gruppen auf die Gesamteigenschaften der Teilchen ist es nicht möglich, das Verhalten der thiolstabilisierten CdSe-Nanopartikel **C2** bei Zugabe eines Cu(I)-Komplexes abzuschätzen. Ein Scheitern der „grafting from“-Polymerisation ist folglich möglich, aber nicht zwingend zu erwarten.

5.2.2 Polymermodifizierung

Die Polymerumhüllung der initiatormodifizierten CdSe-Nanopartikel **C2** erfolgt nach der in Abb. 72 dargestellten Methode. Die Polymerisation wird dabei in Anlehnung an die Darstellung der PBA-Goldnanopartikel **A3** bei RT unter Verwendung von BA als Monomer durchgeführt, um eine thermische Beanspruchung der Teilchen weitestgehend zu vermeiden. Das Initiator-Katalysator-Verhältnis und der theoretische Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,theor.}$ können, da der organische Anteil der Partikel nicht genau bekannt ist, nur grob abgeschätzt werden. Bei einem angenommenen organischen Anteil von 20 % ergeben diese sich für die einzelnen Polymerisationen zu ca. 1:4 und 2800. Die bei den verschiedenen Polymerisationen vorliegenden Bedingungen unterscheiden sich dabei jeweils nur geringfügig.

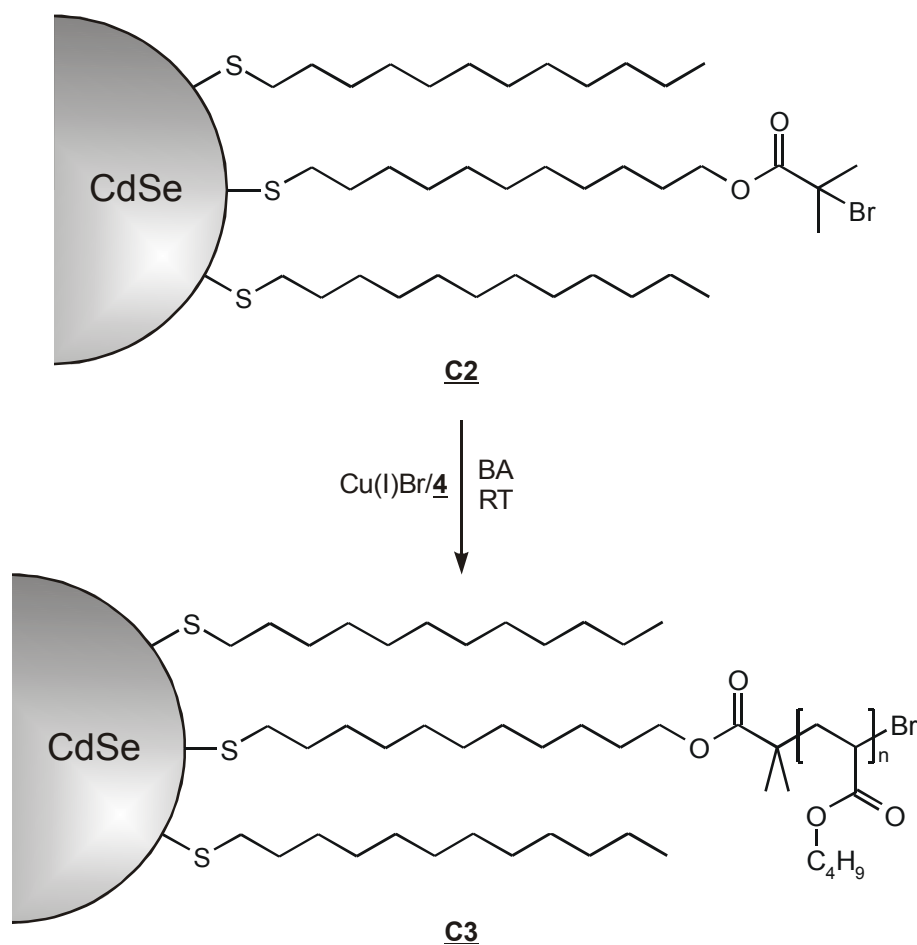


Abb. 72: Geplante Darstellung von PBA-funktionalisierten CdSe-Nanopartikeln **C3** nach dem ATRP-Mechanismus

Bei den durchgeführten Reaktionen wird in allen Fällen die Bildung von Polymer beobachtet, wobei der Umsatz jeweils zwischen 11 und 23 % liegt. Bei Kontakt des Cu(I)-Komplexes mit den CdSe-Teilchen tritt wiederum eine deutliche Farbänderung auf, die bereits aus dem Vorversuch bekannt ist. Die veränderte Oberflächenmodifizierung ist somit offensichtlich nicht geeignet, um eine Reaktion zwischen dem Cu(I)-Komplex und dem CdSe-Kern zu verhindern.

Ein Vergleich der polymerumhüllten CdSe-Nanopartikel **C3** und des abgespaltenen Polymers, das entsprechend der in Abb. 54 (S. 87) dargestellten Methode erhalten wird,* mittels GPC zeigt, dass zwischen beiden Substanzen im Hinblick auf die Molmasse und die Uneinheitlichkeit praktisch keine Unterschiede bestehen.

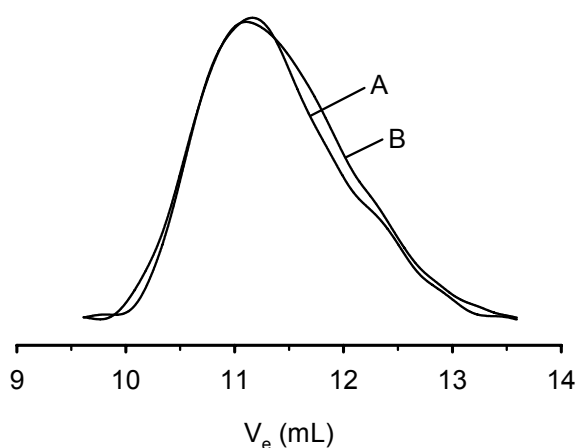


Abb. 73: GPC-Chromatogramme von A) PBA-funktionalisierten CdSe-Nanopartikeln **C3** ($\bar{M}_n = 483.900$ g/mol, $U = 0,96$) und B) dem nach der Abspaltung erhaltenen Polymer ($\bar{M}_n = 402.000$ g/mol, $U = 1,33$); Molmassen relativ zu Poly(styrol)-Standard

Die Molmasse liegt in beiden Fällen bei über 400.000 g/mol und die Uneinheitlichkeit weist Werte um 1 und größer auf. Ähnliche Ergebnisse werden für alle durchgeführten Polymerisationen erhalten. Dabei lässt sich keine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich einer möglichen Abhängigkeit der Molmasse oder der Polymerisationsgeschwindigkeit von den eingesetzten Mengen der CdSe-Nanopartikel oder des Cu(I)-Komplexes erkennen.

* Inwieweit es sich dabei tatsächlich um eine Abspaltung des Polymers handelt ist nicht geklärt. Wahrscheinlich führt die thermische Beanspruchung lediglich zu einer Agglomeration der Nanopartikel, was eine einfache Abtrennung des Polymers ermöglicht.

Tab. 6: Übersicht über die unterschiedlichen Versuche zur „grafting from“-Polymerisation von CdSe-Nanopartikeln

Probe	Umsatz (%)	Molmasse gesamt (g/mol)	$U_{\text{ges.}}$	Molmasse abgesp. (g/mol)	$U_{\text{abgesp.}}$	organischer Anteil (%)
1	19	483.900	0,96	402.000	1,33	84
2	11	267.100	1,26	291.600	1,11	81
3	23	375.300	1,31	320.600	1,72	85

Aufgrund dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass das Polymer nach einem freien radikalischen Polymerisationsmechanismus gebildet wird. Die einzelnen Polymerketten sind dabei offensichtlich nicht kovalent an die Oberfläche gebunden, obwohl rein optisch eine homogene Verteilung der Nanopartikel im gebildeten Polymer vorliegt. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass bei der GPC-Messung mit dem UV-Detektor keine intensivere Absorption beobachtet wird als bei der Messung des Brechungsindex. Aufgrund der ausgeprägten Absorption der Halbleiternanopartikel im UV-Bereich wäre dieses Verhalten für ein stabiles Hybridmaterial zu erwarten (s. Kap. 5.1.1, S. 84 ff).

Interessanterweise werden auch bei einer veränderten Reaktionsführung, bei der die initiatormodifizierten Partikel *in situ* dargestellt werden, sehr ähnliche Ergebnisse erhalten. Dabei werden Platzwechselforgänge an den TOPO-funktionalisierten CdSe-Partikeln **C1** mit dem im Unterschuss zugesetzten Thiolinitiator **3** durchgeführt und die erhaltenen Partikel ohne weitere Aufreinigung den Bedingungen einer ATRP-Polymerisation ausgesetzt. Die diesem Versuch zu Grunde liegenden Annahmen sind zum einen die vollständige Anbindung des im Unterschuss zugesetzten Initiators **3** an die Oberfläche der Partikel, zum anderen der ungestörte Ablauf der ATRP in Gegenwart des freigesetzten TOPO. Aus der eingesetzten Menge des Thiolinitiators **3** kann ebenfalls das Initiator-Katalysator-Verhältnis sowie der theoretische Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,\text{theor.}}$ berechnet werden. Diese ergeben sich zu ca. 1:2,5 und 2000.

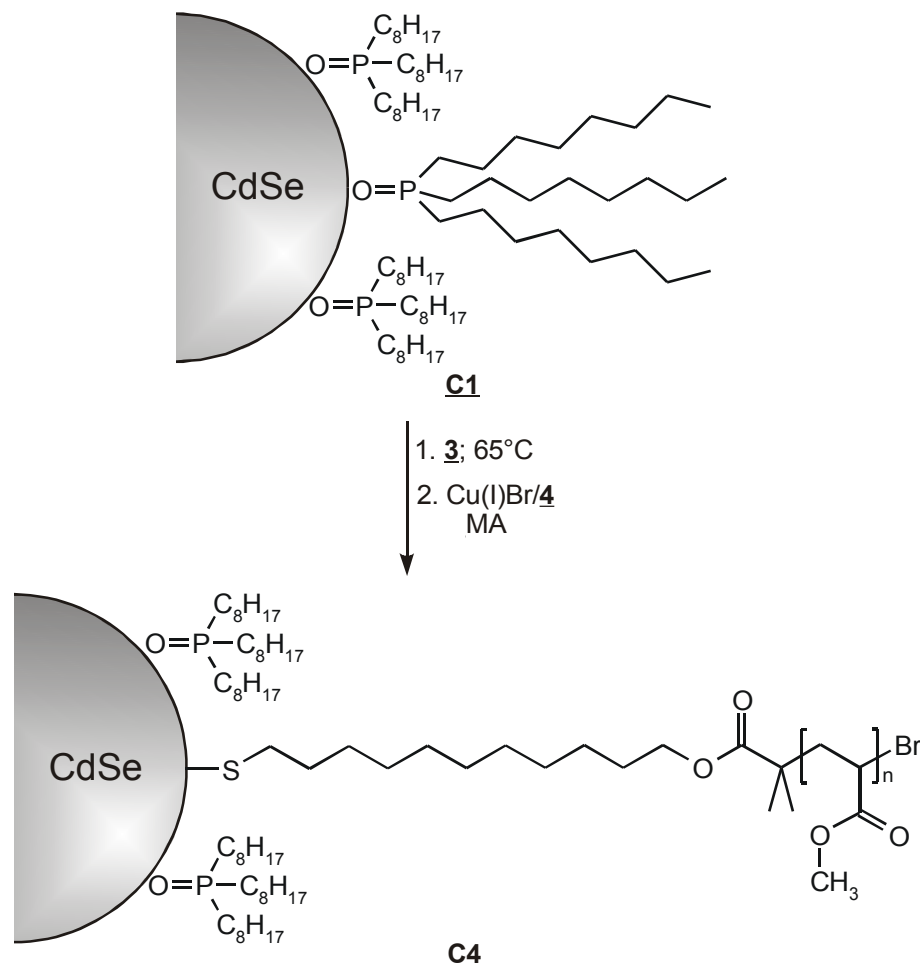


Abb. 74: Geplante Darstellung von PMA-funktionalisierten CdSe-Nanopartikeln **C4** nach dem ATRP-Mechanismus

Auch bei dieser Art der Reaktionsführung wird die Bildung von Polymer beobachtet, wobei der Umsatz nach 1,5 h bereits 18 % beträgt. Allerdings führt der Kontakt des Cu(I)-Komplexes mit den CdSe-Nanopartikeln ebenfalls zu einer deutlichen Farbveränderung, die wie bereits beschrieben auf einen Einbau der Cu(I)-Ionen in den Kern hindeutet.

Die Untersuchung der PMA-Nanopartikel **C4** und des abgespaltenen Polymers mittels GPC zeigt wiederum, dass zwischen den polymerumhüllten Nanopartikeln und dem abgespaltenen Polymer kaum Unterschiede im Hinblick auf die Molmasse und die Uneinheitlichkeit bestehen (s. Abb. 75). Im Vergleich zur Darstellung der PBA-CdSe-Nanopartikel **C3** ist lediglich eine deutlich geringere Molmasse festzustellen.

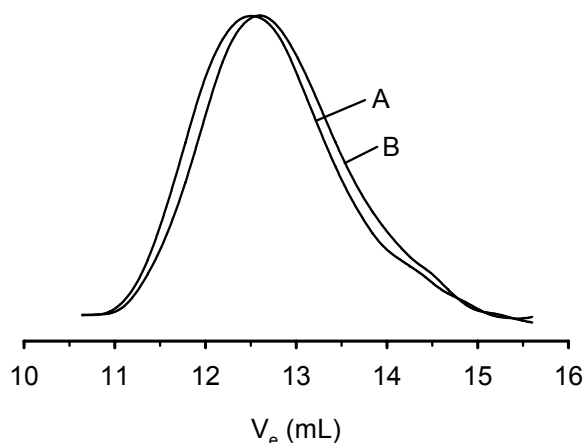


Abb. 75: GPC-Chromatogramme von A) PMA-funktionalisierten CdSe-Nanopartikeln **C4** ($\overline{M}_n = 89.700$ g/mol, $U = 1,41$) und B) dem nach der Abspaltung erhaltenen Polymer ($\overline{M}_n = 88.900$ g/mol, $U = 1,12$); Molmassen relativ zu Poly(styrol)-Standard

Diese liegt in beiden Fällen bei ca. 90.000 g/mol und die Uneinheitlichkeit weist Werte von über 1 auf. Die Polymerbildung ist somit auch in diesem Fall nicht auf einen „lebend“ radikalischen Mechanismus zurückzuführen.

Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der PBA-funktionalisierten CdSe-Nanopartikel **C3** zeigt, dass die Teilchen im gebildeten Polymer als diskrete Partikel vorliegen (s. Abb. 76). Ein Vergleich mit TEM-Aufnahmen von TOPO-stabilisierten CdSe-Teilchen **C1** ergibt, dass der Durchmesser der CdSe-Partikel durch die Platzwechsellvorgänge und den Polymerisationsprozess nicht verändert wird. Da ein zusätzlicher Einbau des Kupfers in den Kern zu einer Vergrößerung des Durchmessers führen sollte, wird durch dieses Ergebnis die oben getroffene Annahme gestützt, dass die Veränderungen am Kern als Austausch des Cadmiums gegen das Kupfer zu verstehen sind.

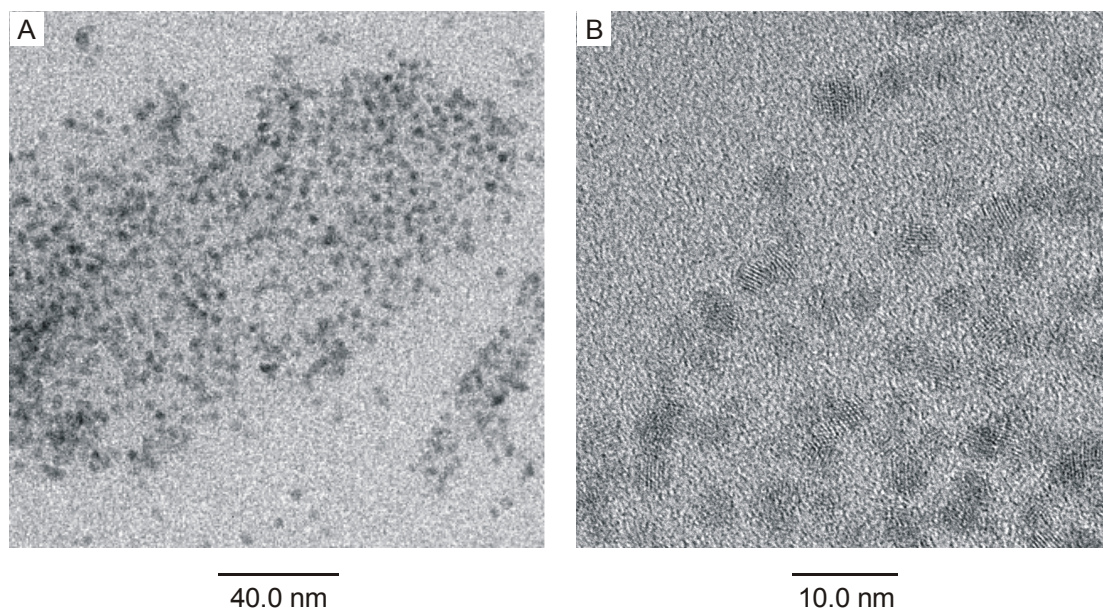


Abb. 76: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von PBA-funktionalisierten CdSe-Nanopartikeln **C3**; A) Übersichts- und B) Detailaufnahme

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse kann für die „grafting from“-Polymerisation von initiatormodifizierten CdSe-Nanopartikeln **C2** ein „lebend“ radikalischer Polymerisationsmechanismus ausgeschlossen werden. Die beobachteten Polymerisationen werden wahrscheinlich durch einen Austausch der Cadmiumionen des Kerns gegen das eingesetzte Cu(I) begünstigt, wobei die Initiierung über die Abstraktion eines Wasserstoffradikals aus dem Monomer verlaufen kann. Wird das Cu(I) dabei vollständig verbraucht, ist keine Voraussetzung für eine ATRP mehr gegeben, so dass die Initiatorgruppierungen auf der Oberfläche für den Ablauf der Polymerisation bedeutungslos werden.

5.2.3 Zusammenfassung

Die Polymermodifizierung von CdSe-Nanopartikeln über eine „grafting from“-Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus ist unter den gewählten Bedingungen nicht durchführbar. Die CdSe-Nanopartikel zeigen stattdessen eine gewisse Reaktivität gegenüber dem verwendeten Cu(I)-Komplex, was wahrscheinlich einen teilweisen oder sogar vollständigen Austausch der Cd-Ionen des Kerns gegen das eingesetzte Cu(I) bedingt. In Gegenwart eines Monomers findet dabei zusätzlich eine Reaktion statt, die zur Bildung von Polymer führt. Die Art der Initiierung ist nicht geklärt. Das Polymer wird

wahrscheinlich nach einem freien radikalischen Mechanismus gebildet. Die Nanopartikel, die ihren Durchmesser unter den Polymerisationsbedingungen nicht verändern, sind nach der Polymerisation gleichmäßig im gesamten Material verteilt. Der organische Anteil wird durch die Polymerisation deutlich erhöht. Das Polymer ist dabei jedoch nicht kovalent an die Oberfläche der Partikel gebunden.

6 Zusammenfassung

Die Darstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien, in denen das Polymer kovalent über einen „grafting from“-Mechanismus an die Nanopartikeloberfläche gebunden ist, konnte an Metall- und Halbleiterteilchen mit unterschiedlichen Ergebnissen durchgeführt werden.

Mit dem Molekül **3** konnte eine multifunktionelle Verbindung synthetisiert werden, die neben der eigentlichen Initiatorfunktionalität auch über eine Ankergruppierung zur Anbindung an unterschiedliche Oberflächen und eine Sollbruchstelle zur Abspaltung des Polymers verfügt. Als Metallnanopartikel wurden dodecylderivatisierte Goldteilchen mit einem Durchmesser des Goldkerns von ungefähr 1,5 nm verwendet, die nach der Methode von BRUST et al. hergestellt werden konnten. Ein $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{53}$ -Partikel kann hierbei als durchschnittlicher Vertreter dieser Teilchen angenommen werden. Die Modifizierung der Goldnanopartikel mit dem Initiator **3** wurde über Platzwechselforgänge durchgeführt, wobei die so synthetisierten Partikel als $\text{Au}_{127}(\text{SC}_{12})_{40,5}(\mathbf{3})_{12,5}$ -Teilchen beschrieben werden können. Die Eigenschaften der jeweiligen Teilchen wurden durch UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie TGA charakterisiert.

Als Ausgangssubstanz zur Initiatormodifizierung von Halbleiternanopartikeln wurden TOPO-stabilisierte CdSe-Teilchen, die einen Durchmesser von ca. 3,6 nm aufweisen, verwendet. Diese wurden ebenfalls über Platzwechselforgänge mit dem Initiator **3** funktionalisiert, wobei der vorherige Austausch der stabilisierenden TOPO-Moleküle gegen Pyridin erforderlich war, um die initiatorfunktionalisierten CdSe-Nanopartikel in hinreichender Qualität darstellen zu können. Dieses ist auf eine gewisse Reaktivität der TOPO-stabilisierten CdSe-Oberfläche gegenüber dem Molekül **3** zurückzuführen, die nach dem vorgenommenen Austausch nicht mehr gegeben ist.

In der sich anschließenden Umsetzung der initiatorfunktionalisierten Goldnanopartikel konnte eine Polymermodifizierung über den ATRP-Mechanismus bei moderaten Temperaturen zwischen 20 und 40 °C durchgeführt werden, was die Darstellung von unterschiedlichen Polymeren resultierend in einer weichen, einer harten und einer funktionellen Polymerhülle ermöglicht. Die Polymerisationen verlaufen jeweils nach einem „lebenden“ Mechanismus, wobei zwischen vier und sechs Ketten pro Partikel angebunden

sind. Die Initiatoreffizienz liegt somit zwischen 30 und 45 %. Der organische Anteil nimmt durch die in dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen im Vergleich zu den initiatorfunktionalisierten Goldnanopartikeln etwa um den Faktor 20 zu, der Gesamtradius beträgt nach Ausstattung mit den entsprechenden Polymeren ca. 4 nm. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Polymerumhüllung zu einer deutlichen Stabilitätserhöhung des Goldkerns im Vergleich zu den dodecylderivatisierten Goldteilchen führt. Die Größe und somit die Eigenschaften des Kerns bleiben bei allen Polymerisationen erhalten, folglich ist nicht nur die Kontrolle über die Polymer-, sondern auch über die Nanopartikelkomponente während der Darstellung des Hybridmaterials gegeben.

Die Synthese von Polymer-CdSe-Nanopartikel-Hybridmaterialien ausgehend von initiatorfunktionalisierten CdSe-Teilchen konnte ebenfalls unter Verwendung der ATRP-Polymerisation durchgeführt werden, wobei die Kontrolle über die Polymer- und die Nanopartikelkomponente nicht gegeben ist. Das Polymer wird nicht über einen „lebenden“ Mechanismus gebildet und ist zudem nicht kovalent an die Partikeloberfläche gebunden. Offensichtlich beeinflusst die Reaktivität der CdSe-Partikel gegenüber dem bei der Polymerisation verwendeten Katalysator den Reaktionsverlauf erheblich. So wurde auch ohne Gegenwart des oberflächengebundenen Initiators **3** die Bildung von Polymer beobachtet, wobei der CdSe-Kern möglicherweise eine entscheidende Rolle bei der Initiierung spielt. Bei diesen Vorgängen wird eine chemische Veränderung des CdSe-Kerns beobachtet, die Größe der Teilchen wird jedoch nicht maßgeblich beeinflusst.

Zusammenfassend ist eine Kontrolle über die Eigenschaften sowohl der Polymer- als auch der Nanopartikelkomponente während der Synthese von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien grundsätzlich möglich. Die ATRP ist dabei eine geeignete Methode, um mittels einer „lebenden“ Polymerisationstechnik Polymerketten auf der Nanopartikeloberfläche anzubinden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien

7.1.1 Lösungsmittel

Aceton	Riedel de Haën
Chloroform	Riedel de Haën
Diethylether	Chemische Werke Hüls
Essigsäureethylester	Riedel de Haën
Ethanol	Riedel de Haën
<i>n</i> -Hexan	Acros
Methanol	Degussa
Petrolether	Riedel de Haën
Pyridin	Merck
Tetrahydrofuran	BASF
Toluol	Chemische Werke Hüls

Sämtliche Lösungsmittel wurden, sofern sie nicht in entsprechender Qualität vorlagen, nach gängigen Verfahren gereinigt.^[241]

7.1.2 Synthesereagenzien

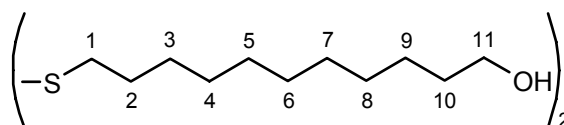
Aluminiumoxid (neutral)	Alfa	95 %
Ameisensäure	BASF	99 %
2-Brom-2-methylpropionsäurebromid	Acros	98 %
2-Brom-2-methylpropionsäureethylester	Fluka	97 %
11-Brom-1-undecanol	Fluka	97 %
<i>n</i> -Butylacrylat	Acros	stab.
1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en	Fluka	98 %
4-Dimethylaminopyridin	Fluka	98 %
1-Dodecylthiol	Fluka	97 %

Formaldehyd (wässrige Lösung)	Bayer	37 %
1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin	Aldrich	97 %
Iod	Aldrich	99,8 %
Kaliumhydroxid	Fluka	85 %
Kieselgel	Baker	
Kupfer(I)bromid	Aldrich	98 %
Methylacrylat	Acros	stab.
Methylmethacrylat	Degussa	stab.
Natriumborhydrid	Acros	98 %
Natriumhydroxid	Riedel de Haën	99 %
Natriumsulfat	Riedel de Haën	99 %
Natriumthiosulfat	Merck	97 %
Schwefelsäure	Riedel de Haën	99 %
Salzsäure	Fluka	37 %
Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat	Fluka	97 %
Tetrachlorogoldsäure Trihydrat	Merck	99,5 %
Tetraoctylammoniumbromid	Fluka	98 %
Thioharnstoff	Riedel de Haën	99 %
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat	Riedel de Haën	99 %
Triethylamin	BASF	techn.
Tris-(2-aminoethyl)-amin	Aldrich	96 %

Sämtliche Reagenzien wurden, sofern sie nicht in entsprechender Qualität vorlagen, nach gängigen Verfahren gereinigt.^[241]

7.2 Organische Synthesen

*Darstellung von Di-(11-hydroxyundecyl)disulfid **1***



Eine Lösung von Thioharnstoff (3,50 g, 46,1 mmol) und 11-Brom-1-undecanol (10,5 g, 41,8 mmol) in Ethanol (60 mL) wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen

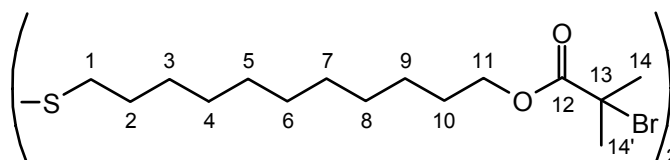
kristallisiert das entsprechende Thiuroniumhydrobromid aus, welches abfiltriert und direkt mit 5N Natronlauge (100 mL) unter Rückfluss im schwachen N₂-Strom verseift wird. Die Reaktionslösung wird mit 2N Schwefelsäure neutralisiert und dreimal mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bis zur Trockne eingengt.

11-Mercapto-1-undecanol wird in Ethanol (100 mL) gelöst und mit einer ethanolischen Iodlösung (0,05 mol/L) bis zum Auftreten einer permanenten Gelbfärbung titriert. Nach Entfernen des Ethanols im Vakuum wird das Rohprodukt mit EE versetzt und mit verd. Natriumthiosulfatlösung und dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Trocknen über Natriumsulfat, Einengen der organischen Phase im Vakuum und Umkristallisation aus Methanol liefert das Produkt **1** als weißen Feststoff.

Ausbeute:	82 %
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3424 (s), 3361 (s), 2924 (s), 2850 (s), 1469 (s), 1350 (m), 1266 (w), 1059 (s), 1011 (m), 977 (w), 804 (w), 718 (m), 607 (m)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	1,28-1,39 (m, 28H, (C3-C9)-H ₂); 1,53-1,71 (m, 8H, C2-H ₂ , C10-H ₂); 2,68 (t, 4H, J = 7 Hz, C1-H ₂); 3,64 (t, 4H, J = 7 Hz, C11-H ₂)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	63,15 (C11); 39,36 (C1); 32,92 (C10); 29,69; 29,62; 29,60; 29,54; 29,35; 29,34; 28,64 (C2-C8); 25,87 (C9)
MS:	406 (37, M ⁺), 218 (6), 185 (63), 143 (12), 115 (27), 87 (92), 69 (100)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Darstellung von Di-(11-(2-brom-2-methylpropionat)undecyl)disulfid **2**



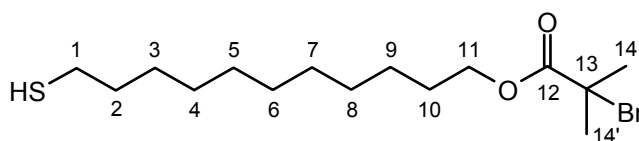
Eine Lösung von 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid (3,2 mL, 25,9 mmol) in abs. THF (20 mL) wird unter Argonatmosphäre langsam zu einer eisgekühlten Lösung von Di-(11-

hydroxyundecyl)disulfid **1** (5,02 g, 12,3 mmol), abs. Triethylamin (3,8 mL, 27,3 mmol) und einer katalytischen Menge 4-Dimethylaminopyridin (12 mg, 9,8 μ mol) in abs. THF (100 mL) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei RT gerührt, im Vakuum eingengt, mit DEE verdünnt und zweimal mit 2N Natronlauge sowie dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum aufkonzentriert. Säulenfiltration an Aluminiumoxid (neutral) (PE) ergibt das Produkt **2** als weißliches, wachsartiges Öl.

Ausbeute:	85 %
IR (Film) [cm^{-1}]:	2927 (s), 2854 (s), 1736 (s), 1464 (m), 1389 (w), 1371 (w), 1276 (s), 1164 (s), 1110 (m), 1011 (w)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,28-1,38 (m, 28H, (C3-C9)- H_2); 1,63-1,71 (m, 8H, C2- H_2 , C10- H_2); 1,93 (s, 12H, C14- H_3 , C14'- H_3); 2,68 (t, 4H, $J = 7$ Hz, C1- H_2); 4,17 (t, 4H, $J = 7$ Hz, C11- H_2)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	171,86 (C12); 66,28 (C11); 56,14 (C13); 39,32 (C1); 30,94 (C14, C14'); 29,59; 29,57; 29,36; 29,35; 29,29; 28,65; 28,48; 25,91 (C2-C10)
MS (FAB):	704 (M^+), 624, 538, 185, 153

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Darstellung von 11-(2-Brom-2-methylpropionat)-1-undecanthiol **3**

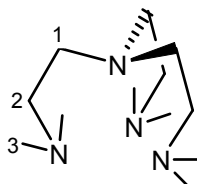


Zu einer Lösung von **2** (5,16 g, 7,3 mmol) in Chloroform (120 mL) werden unter Argonatmosphäre Mercaptoethanol (40 mL, 0,57 mol) und abs. Triethylamin (2,5 mL, 17,9 mmol) gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung mehrmals wässrig ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingengt und das Rohprodukt durch Säulenfiltration an Kieselgel (PE) gereinigt. Verbindung **3** wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute:	70 %
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	1,28-1,38 (m, 14H, (C3-C9)- H_2); 1,57-1,71 (m, 4H, C2- H_2 , C10- H_2); 1,93 (s, 6H, C14- H_3 , C14'- H_3); 2,52 (q, 2H, $J = 7$ Hz, C1- H_2); 4,17 (t, 2H, $J = 7$ Hz, C11- H_2)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	171,88 (C12); 66,29 (C11); 56,15 (C13); 34,18 (C2); 30,95 (C14, C14'); 29,59; 29,58; 29,57; 29,28; 29,19; 28,50; 28,49; 25,92 (C3-C10); 24,78 (C1)
MS:	354 (2, M^+), 273 (57), 245 (47), 185 (25), 87 (100)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Darstellung von Tris-(2-dimethylaminoethyl)-amin 4^[242]



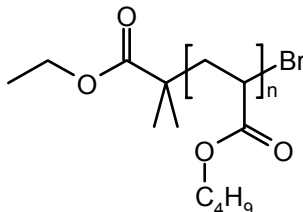
Zu Tris-(2-aminoethyl)-amin (2 mL, 13,4 mmol) wird Ameisensäure (12 mL, 0,32 mol) in Wasser (4 mL) gegeben und anschließend Formaldehydlösung (8 mL, 0,11 mol) zugesetzt. Die Lösung wird auf 120 °C erhitzt und, nachdem die Kohlendioxidentwicklung abgeschlossen ist, mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 - 3 angesäuert. Die Flüssigkeit wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser (100 mL) gelöst und mit 3N Natronlauge auf einen pH-Wert von 12 - 13 eingestellt. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit DEE werden die vereinigten organischen Phasen über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt. Verbindung 4 wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute:	79 %
IR (Film) [cm^{-1}]:	2968 (s), 2942 (s), 2856 (s), 2815 (s), 2764 (s), 1460 (m)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	2,19 (s, 18H, C3- H_3); 2,34 (t, 6H, $J = 7$ Hz, C1- H_2); 2,57 (t, 6H, $J = 7$ Hz, C2- H_2)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	46,0 (C3); 53,1 (C1); 57,5 (C2)
MS:	228 (1, M^+), 173 (5), 172 (39), 127 (5), 115 (6), 114 (7), 99 (4), 73 (7), 72 (100)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

7.3 Freie ATRP-Polymerisationen

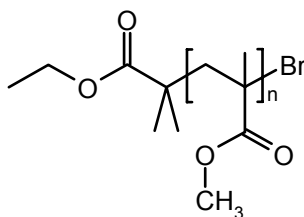
*Poly(*n*-butylacrylat)*



Eine Lösung von CuBr (7,2 mg, 0,05 mmol) und Me₆Tren **4** (11,5 mg, 0,05 mmol) in BA (2 mL, 14,0 mmol) wird mit Argon entgast. Nach Zugabe von 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester (21 μL, 0,14 mmol) wird 25 min bei RT polymerisiert. Die Polymerisationslösung wird nach Verdünnen mit THF an Kieselgel filtriert, in Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Umsatz:	61 %
\bar{M}_n [g/mol]:	9.400
\bar{M}_w [g/mol]:	11.400
U:	0,21
$\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]:	7.700

Poly(methylmethacrylat)



Variante A:

Eine Lösung von CuBr (13,4 mg, 0,09 mmol) und HMTETA (26 μL, 0,09 mmol) in MMA (2 mL, 18,7 mmol) und abs. Toluol (0,4 mL) wird mit Argon entgast. Nach Zugabe von 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester (14 μL, 0,10 mmol) wird 6 h bei 40 °C polymerisiert. Das Polymer wird nach Verdünnen mit THF an Kieselgel filtriert, in PE ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Umsatz:	55 %
\bar{M}_n [g/mol]:	20.100
\bar{M}_w [g/mol]:	25.100
U:	0,25
$\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]:	11.000

Variante B:

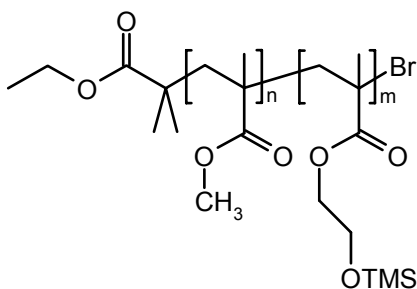
Eine Lösung von CuBr (33,5 mg, 0,23 mmol) und HMTETA (64 μ L, 0,23 mmol) in MMA (5 mL, 46,7 mmol) und abs. Toluol (1,0 mL) wird mit Argon entgast. Nach Zugabe von 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester (34 μ L, 0,23 mmol) wird 2 h bei 50 °C polymerisiert. Das Polymer wird nach Verdünnen mit THF an Kieselgel filtriert, in PE ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Umsatz:	84 %
\bar{M}_n [g/mol]:	17.700
\bar{M}_w [g/mol]:	22.100
U:	0,25
$\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]:	17.200

Variante C:

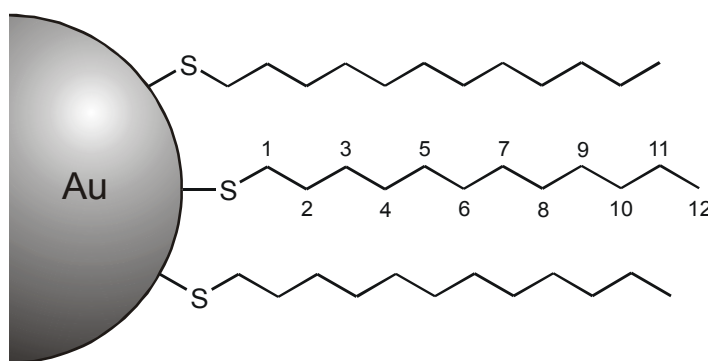
Eine Lösung von CuBr (16,7 mg, 0,12 mmol) und Me₆Tren **4** (27 mg, 0,12 mmol) in MMA (5 mL, 46,7 mmol) und abs. Toluol (1,0 mL) wird mit Argon entgast. Nach Zugabe von 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester (34 μ L, 0,23 mmol) wird 24 h bei RT polymerisiert. Das Polymer wird nach Verdünnen mit THF an Kieselgel filtriert, in PE ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Umsatz:	38 %
\bar{M}_n [g/mol]:	33.800
\bar{M}_w [g/mol]:	65.800
U:	0,95
$\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]:	7.900

Poly(methylmethacrylat)-co-poly(2-(trimethylsilyloxy)-ethylmethacrylat)

Eine Lösung von CuBr (17,8 mg, 0,12 mmol) und HMTETA (34 μ L, 0,12 mmol) in MMA (1,5 mL, 14,0 mmol), TMS-HEMA (1 mL, 4,59 mmol) und abs. Toluol (0,5 mL) wird mit Argon entgast. Nach Zugabe von 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester (18 μ L, 0,12 mmol) wird 75 min bei 40 °C polymerisiert. Das Polymer wird nach Verdünnen mit THF an Kieselgel filtriert, in PE ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Umsatz:	49 %
\bar{M}_n [g/mol]:	10.400
\bar{M}_w [g/mol]:	13.000
U:	0,26
$\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]:	9.200

7.4 Initiatorderivatisierte Nanopartikel**7.4.1 Darstellung von initiatorderivatisierten Goldnanopartikeln*****Dodecylderivatisierte Goldkolloide A1***

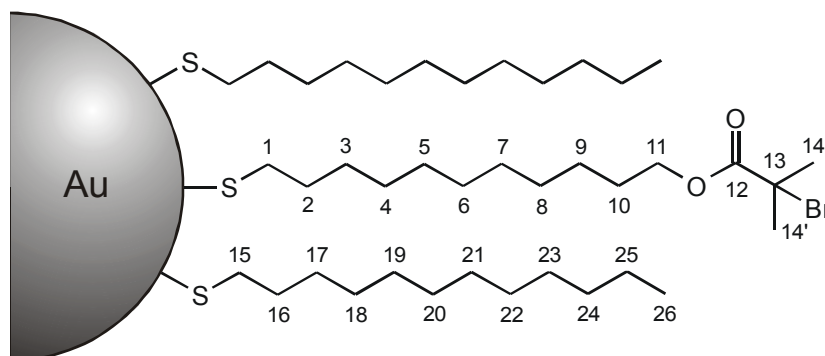
Zu einer Lösung von Tetraoctylammoniumbromid (6,68 g, 12,2 mmol) in schwefelfreiem Toluol (240 mL) wird eine Lösung von Tetrachlorogoldsäure Trihydrat (1,07 g, 2,72 mmol)

in dest. Wasser (90 mL) gegeben. Nachdem sich die wässrige Phase vollständig entfärbt hat, wird Dodecylthiol (1,95 mL, 8,14 mmol) und anschließend eine frisch bereitete Lösung von Natriumborhydrid (1,14 g, 30 mmol) in dest. Wasser (75 mL) zügig zugegeben und für weitere 2 h gerührt.

Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum auf ca. 30 mL eingengt. Das Goldkolloid wird in Ethanol ausgefällt, abzentrifugiert, erneut in schwefelfreiem Toluol aufgenommen und durch Filtration von unlöslichen Verunreinigungen befreit. Nochmaliges Ausfällen in Ethanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum liefert das reine Produkt.

Ausbeute: 520 - 630 mg
 TGA (org. Anteil): 29 - 30 %
 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: 0,98 (bs, C12- H_3); 1,40 (bs, (C2-C11)- H_2)

Initiatorderivatisierte Goldkolloide A2



Variante A:

Zu einer Lösung von dodecylderivatisiertem Goldkolloid A1 (385 mg) in abs. Toluol (190 mL) wird unter Argonatmosphäre der Thiolinitiator 3 (69 mg, 0,20 mmol) gegeben und 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingengt, das Rohprodukt intensiv mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 390 mg
 TGA (org. Anteil): 34 %
 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: 0,99 (bs, C26- H_3); 1,40 (bs, (C2-C10, C16-C25)- H_2); 1,81 (bs, C14- H_3 , C14'- H_3); 4,08 (bs, C11- H_2)

Variante B:

Zu einer Lösung von dodecylderivatisiertem Goldkolloid **A1** (556 mg) in abs. Toluol (280 mL) wird unter Argonatmosphäre der Thiolinitiator **3** (125 mg, 0,35 mmol) gegeben und 24 h bei RT gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf 20 mL eingengt, in Methanol ausgefällt und abzentrifugiert. Intensives Waschen mit Methanol und Ethanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum liefert das Produkt.

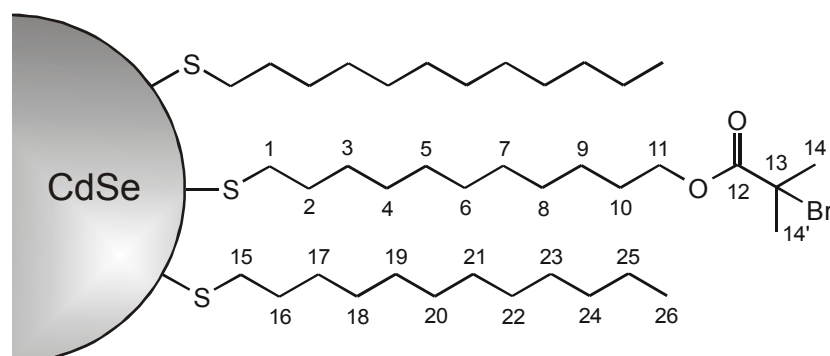
Ausbeute: 517 mg

TGA (org. Anteil): 33 %

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: 0,98 (bs, $\text{C}_{26}\text{-H}_3$); 1,38 (bs, ($\text{C}_2\text{-C}_{10}$, $\text{C}_{16}\text{-C}_{25}$)- H_2); 1,80 (bs, $\text{C}_{14}\text{-H}_3$, $\text{C}_{14}'\text{-H}_3$); 4,08 (bs, $\text{C}_{11}\text{-H}_2$)

7.4.2 Darstellung von initiatorderivatisierten CdSe-Partikeln

Initiatorderivatisierte CdSe-Partikel **C2**

Variante A:

Zu CdSe-Partikeln **C1** (20 mg) in Toluol (2 mL) werden unter Argonatmosphäre Dodecylthiol (92 mg, 0,45 mmol) und Thiolinitiator **3** (45 mg, 0,13 mmol) gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die CdSe-Nanopartikel werden in abs. Methanol ausgefällt, abzentrifugiert, intensiv mit abs. Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 17,3 mg

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: 1,01 (bs, $\text{C}_{26}\text{-H}_3$); 1,28-1,75 (bm, ($\text{C}_2\text{-C}_{10}$, $\text{C}_{16}\text{-C}_{25}$)- H_2); 1,82 (bs, $\text{C}_{14}\text{-H}_3$, $\text{C}_{14}'\text{-H}_3$); 4,13 (bs, $\text{C}_{11}\text{-H}_2$)

Variante B:

Zu einer Lösung von abs. Triethylamin (180 μ L, 1,29 mmol) in abs. Methanol (20 mL) werden unter Argonatmosphäre CdSe-Partikel **C1** (20 mg) in Toluol (2 mL) gegeben. Dodecylthiol (12,0 mg, 59 μ mol) und Thiolinitiator **3** (4,9 mg, 16 μ mol) werden gleichzeitig zugesetzt und über Nacht bei 57 °C gerührt. Die Partikel werden abzentrifugiert, dreimal mit abs. Methanol gewaschen, in abs. Toluol gelöst und nochmals zentrifugiert, um unlösliche Bestandteile zu entfernen. Die überstehende Lösung wird vorsichtig dekantiert, am Rotationsverdampfer eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 15,4 mg

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: 1,03 (bs, C26-**H**₃); 1,28-1,75 (bm, (C2-C10, C16-C25)-**H**₂);
1,83 (bs, C14-**H**₃, C14'-**H**₃); 4,14 (bs, C11-**H**₂)

Variante C:

Zu einer Lösung von abs. Triethylamin (0,2 mL, 1,43 mmol) und DBN (0,2 mL, 1,62 mmol) in abs. Methanol (20 mL) werden unter Argonatmosphäre CdSe-Partikel **C1** (14 mg) in Toluol (1,4 mL) gegeben. Dodecylthiol (39,6 mg, 0,20 mmol) und Thiolinitiator **3** (21,7 mg, 0,06 mmol) werden gleichzeitig zugesetzt und über Nacht bei 57 °C gerührt. Die Partikel werden abzentrifugiert, dreimal mit abs. Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,6 mg

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: 0,91-1,08 (bm, C26-**H**₃); 1,28-1,76 (bm, (C2-C10, C16-C25)-**H**₂); 1,82 (bs, C14-**H**₃, C14'-**H**₃); 4,13 (bs, C11-**H**₂)

Variante D:

Zu CdSe-Partikeln **C1** (20 mg) wird abs. Pyridin (10 mL) gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die Partikel werden in *n*-Hexan ausgefällt, abzentrifugiert, mit *n*-Hexan gewaschen und wiederum in abs. Pyridin (10 mL) aufgenommen. Dieser Vorgang wird insgesamt zweimal durchgeführt, wonach die Partikel bis zur Trockne eingengt und mit einer Lösung von Dodecylthiol (100 mg, 0,49 mmol) und Thiolinitiator **3** (80 mg, 0,23 mmol) in abs. Toluol (10 mL) versetzt werden. Nach 2 h Rühren bei RT werden die Partikel in abs.

Methanol ausgefällt, abzentrifugiert, intensiv mit abs. Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 18,6 mg

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: 1,00 (bs, C26- H_3); 1,28-1,74 (bm, (C2-C10, C16-C25)- H_2);
1,83 (bs, C14- H_3 , C14'- H_3); 4,12 (bs, C11- H_2)

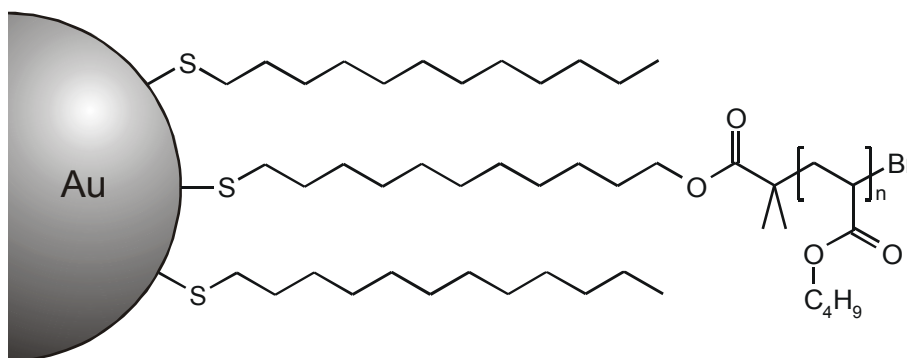
7.5 ATRP-Polymerisationen von initiatororderivatisierten Nanopartikeln

7.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Polymerabspaltung

Zu einer Lösung von polymerumhüllten Nanopartikeln (40 - 100 mg) in Toluol (20 - 40 mL) werden je nach Polymer entweder Methanol oder *n*-Butanol (2 - 4 mL) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat gegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration an Kieselgel wird die Lösung im Vakuum aufkonzentriert, das Polymer in Methanol oder PE ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

7.5.2 Polymerumhülle Goldnanopartikel

Poly(n-butylacrylat)-Goldnanopartikel A3



Lösungen der initiatororderivatisierten Goldkolloide A2 (66 mg) in BA (3 mL, 20,9 mmol) und abs. Toluol (1 mL), sowie von CuBr (3,9 mg, 27 μmol) und Me₆Tren 4 (6,7 mg, 29 μmol) in BA (2 mL, 14,0 mmol) werden jeweils mit Argon entgast. Beide Lösungen werden vereinigt und 22 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wird in Methanol ausgefällt, wobei es sich als viskose Substanz an der Gefäßwand abscheidet. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt erhalten.

Umsatz:	11 %		
TGA (org. Anteil):	90 %		
<u>Aus RI:</u>		<u>Aus UV:</u>	
\bar{M}_n [g/mol]:	179.700	\bar{M}_n [g/mol]:	206.400
\bar{M}_w [g/mol]:	382.100	\bar{M}_w [g/mol]:	336.500
U:	1,13	U:	0,63
Abgespaltenes Polymer:			
\bar{M}_n [g/mol]:	79.100		
\bar{M}_w [g/mol]:	98.600		
U:	0,25		
$\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]:	22.100		

Kinetische Untersuchung der Polymerisation von Goldnanopartikeln

Lösungen der initiatorderivatisierten Goldkolloide **A2** (94 mg) in BA (1,5 mL, 10,5 mmol) und abs. Toluol (1 mL), sowie von CuBr (7,1 mg, 49 μmol) und Me₆Tren **4** (12 mg, 52 μmol) in BA (1,5 mL, 10,5 mmol) werden jeweils mit Argon entgast. Beide Lösungen werden vereinigt und bei RT gerührt. In bestimmten Zeitabständen wird jeweils 1 mL Probe entnommen, in Methanol ausgefällt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

A3.1 (2 h):

Umsatz:	18 %		
TGA (org. Anteil):	87 %		
<u>Aus RI:</u>		<u>Aus UV:</u>	
\bar{M}_n [g/mol]:	94.300	\bar{M}_n [g/mol]:	91.300
\bar{M}_w [g/mol]:	146.000	\bar{M}_w [g/mol]:	140.100
U:	0,55	U:	0,54
Abgespaltenes Polymer:			
\bar{M}_n [g/mol]:	48.100		
\bar{M}_w [g/mol]:	57.200		
U:	0,19		
$\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]:	15.500		

A3.2 (4 h):

Umsatz: 33 %

TGA (org. Anteil): 90 %

Aus RI: \bar{M}_n [g/mol]: 154.100 \bar{M}_w [g/mol]: 249.900

U: 0,62

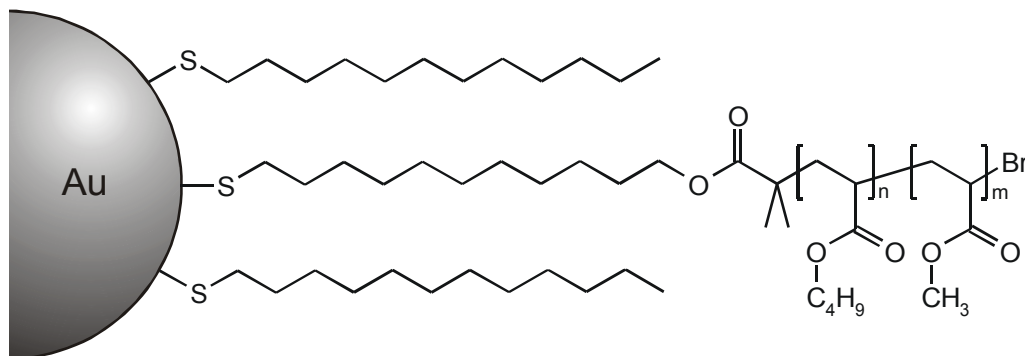
Abgespaltenes Polymer:

 \bar{M}_n [g/mol]: 62.300 \bar{M}_w [g/mol]: 75.700

U: 0,22

 $\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]: 28.000Aus UV: \bar{M}_n [g/mol]: 139.700 \bar{M}_w [g/mol]: 234.300

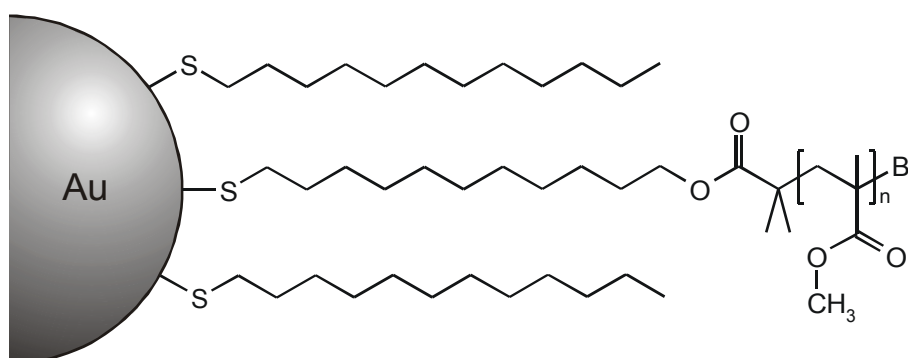
U: 0,68

Poly(*n*-butylacrylat)-block-poly(methylacrylat)-Goldnanopartikel A4

Lösungen der Poly(*n*-butylacrylat)-Goldnanopartikel **A3.1** (97 mg) in MA (2 mL, 22,2 mmol), sowie von CuBr (1,2 mg, 8,4 μ mol) und Me₆Tren **4** (2,0 mg, 8,7 μ mol) in abs. Aceton (0,3 mL) werden jeweils mit Argon entgast. Beide Lösungen werden vereinigt und 24 h bei RT gerührt. Das Produkt wird in Methanol ausgefällt, wobei es sich als viskose Substanz an der Gefäßwand abscheidet. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt erhalten.

Umsatz:	1,6 %		
TGA (org. Anteil):	93 %		
<u>Aus RI:</u>		<u>Aus UV:</u>	
\bar{M}_n [g/mol]:	177.300	\bar{M}_n [g/mol]:	203.500
\bar{M}_w [g/mol]:	443.800	\bar{M}_w [g/mol]:	1.503.600
U:	1,50	U:	6,39

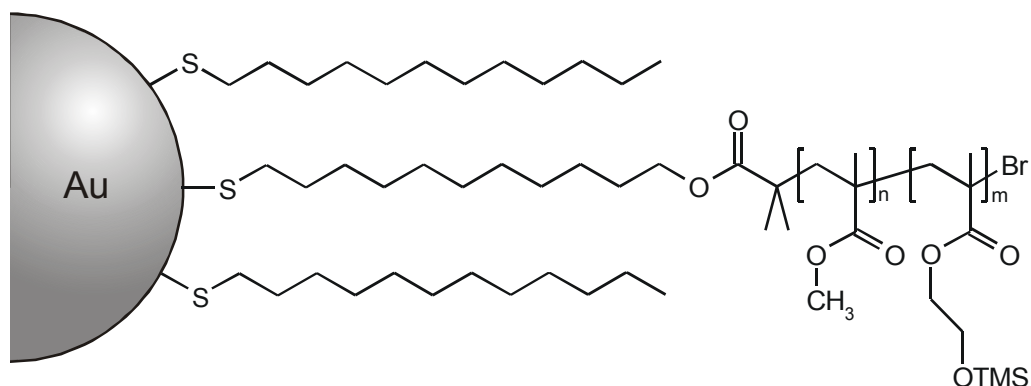
Poly(methylmethacrylat)-Goldnanopartikel A5



Lösungen der initiatorderivatisierten Goldkolloide A2 (135 mg) in MMA (2 mL, 18,7 mmol) und abs. Toluol (1 mL), sowie von CuBr (5,4 mg, 38 μ mol) und HMTETA (11 μ L, 40 μ mol) in MMA (2 mL, 18,7 mmol) werden jeweils mit Argon entgast. Beide Lösungen werden vereinigt und 18 h bei 40 °C gerührt. Das Produkt wird in PE ausgefällt, abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Umsatz:	43 %		
TGA (org. Anteil):	93 %		
<u>Aus RI:</u>		<u>Aus UV:</u>	
\bar{M}_n [g/mol]:	303.200	\bar{M}_n [g/mol]:	304.500
\bar{M}_w [g/mol]:	524.900	\bar{M}_w [g/mol]:	523.100
U:	0,73	U:	0,72
Abgespaltenes Polymer:			
\bar{M}_n [g/mol]:	109.200		
\bar{M}_w [g/mol]:	130.400		
U:	0,19		
$\bar{M}_{n, \text{theor.}}$ [g/mol]:	35.500		

**Poly(methylmethacrylat)-co-poly(2-(trimethylsilyloxy)-ethylmethacrylat)-
Goldnanopartikel A6**



Lösungen der initiatorderivatisierten Goldkolloide A2 (140 mg) in TMS-HEMA (1 mL, 4,6 mmol) und abs. Toluol (1 mL), sowie von CuBr (6,6 mg, 46 μ mol) und HMTETA (13 μ L, 48 μ mol) in MMA (2 mL, 18,7 mmol) werden jeweils mit Argon entgast. Beide Lösungen werden vereinigt und 5 h bei 40 °C gerührt. Das Produkt wird in PE ausgefällt, abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Umsatz: 22 %

TGA (org. Anteil): 90 %

Aus RI:

\bar{M}_n [g/mol]: 115.200

\bar{M}_w [g/mol]: 225.700

U: 0,96

Abgespaltenes Polymer:

\bar{M}_n [g/mol]: 25.400

\bar{M}_w [g/mol]: 34.800

U: 0,37

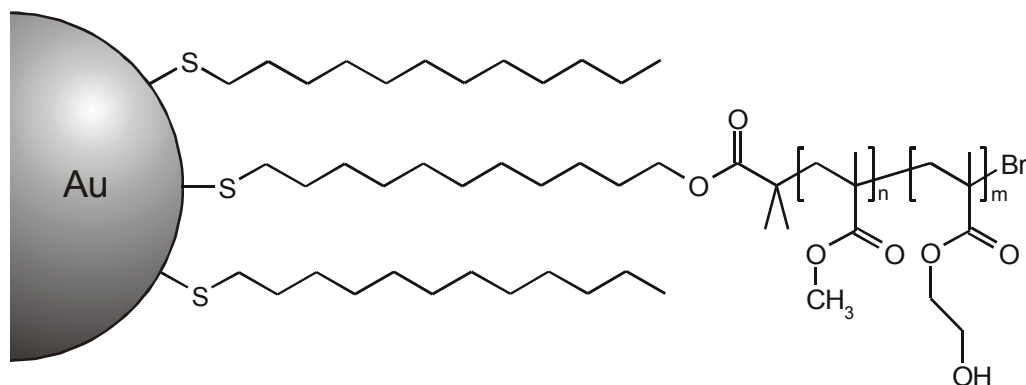
$\bar{M}_{n,theor.}$ [g/mol]: 11.100

Aus UV:

\bar{M}_n [g/mol]: 95.000

\bar{M}_w [g/mol]: 146.900

U: 0,55

Poly(methylmethacrylat)-co-poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-Goldnanopartikel A7

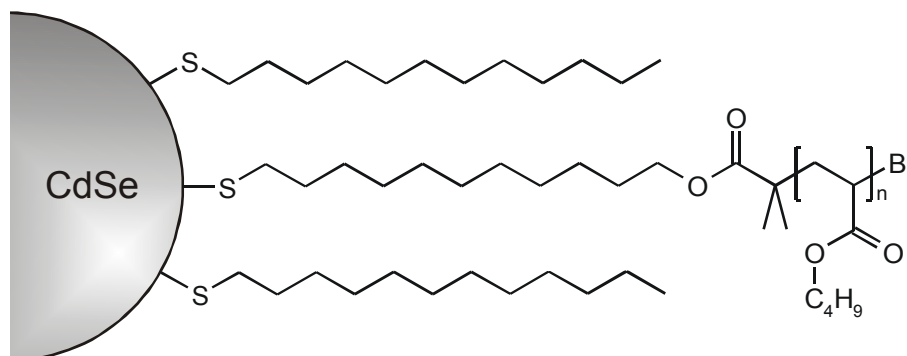
Polymerumhüllte Goldnanopartikel A6 (730 mg) und Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat (70 mg, 0,22 mmol) werden in Aceton (70 mL) gelöst und 30 min bei RT gerührt. Die Lösung wird im Vakuum aufkonzentriert und in PE ausgefällt. Durch Waschen mit Toluol und THF, nochmaligem Ausfällen und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 690 mg
TGA (org. Anteil): 88 %

7.5.3 Polymerumhüllte CdSe-Partikel**Vorversuch**

Eine Lösung von CuBr (2,0 mg, 14 μ mol) und Me₆Tren 4 (4,3 μ L, 16 μ mol) in BA (2 mL, 14,0 mmol) wird mit Argon entgast. Nach Zugabe von tributylphosphinstabilisierten CdSe-Partikeln (10 mg) in Toluol (1 mL) wird 24 h bei RT gerührt. Das entstandene Polymer wird in Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Umsatz: 4 %
 \bar{M}_n [g/mol]: 895.400
 \bar{M}_w [g/mol]: 1.282.100
U: 0,43

Poly(*n*-butylacrylat)-CdSe-Nanopartikel C3**Variante A:**

Lösungen der initiatorderivatisierten CdSe-Nanopartikel **C2.D** (17 mg) in BA (1 mL, 7,0 mmol), sowie von CuBr (2,0 mg, 13,9 μmol) und Me₆Tren **4** (3,3 mg, 14,3 μmol) in abs. Aceton (0,5 mL) werden jeweils mit Argon entgast. Beide Lösungen werden vereinigt und 17 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wird in Methanol ausgefällt, wobei es sich als viskose Substanz an der Gefäßwand abscheidet. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt erhalten.

Umsatz: 19 %

TGA (org. Anteil): 84 %

Aus RI:

\bar{M}_n [g/mol]: 536.600

\bar{M}_w [g/mol]: 949.000

U: 0,77

Aus UV:

\bar{M}_n [g/mol]: 483.900

\bar{M}_w [g/mol]: 950.700

U: 0,96

Abgespaltenes Polymer:

\bar{M}_n [g/mol]: 402.000

\bar{M}_w [g/mol]: 935.100

U: 1,33

Variante B:

Lösungen der initiatorderivatisierten CdSe-Nanopartikel **C2.D** (18 mg) in BA (1 mL, 7,0 mmol), sowie von CuBr (2,0 mg, 13,9 μmol) und Me₆Tren **4** (3,5 mg, 15,2 μmol) in abs. Aceton (0,5 mL) werden jeweils mit Argon entgast. Beide Lösungen werden vereinigt und 3 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wird in Methanol ausgefällt, wobei es sich als

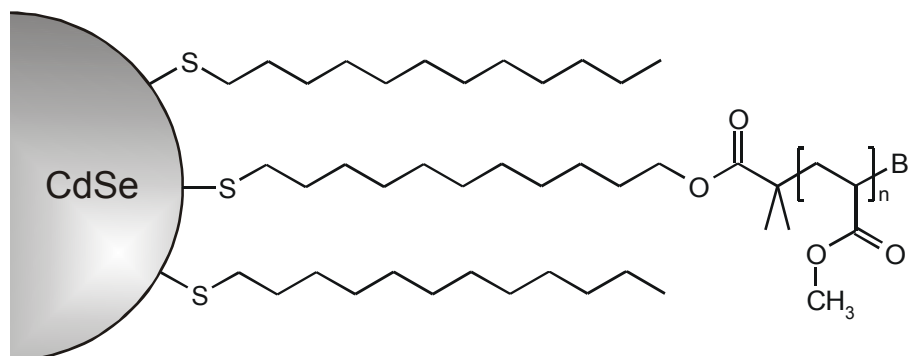
viskose Substanz an der Gefäßwand abscheidet. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt erhalten.

Umsatz:	11 %		
TGA (org. Anteil):	81 %		
<u>Aus RI:</u>		<u>Aus UV:</u>	
\bar{M}_n [g/mol]:	267.100	\bar{M}_n [g/mol]:	262.500
\bar{M}_w [g/mol]:	603.600	\bar{M}_w [g/mol]:	617.700
U:	1,26	U:	1,35
Abgespaltenes Polymer:			
\bar{M}_n [g/mol]:	291.600		
\bar{M}_w [g/mol]:	615.900		
U:	1,11		

Variante C:

Lösungen der initiatorderivatisierten CdSe-Nanopartikel **C2.D** (17 mg) in BA (1 mL, 7,0 mmol), sowie von CuBr (2,0 mg, 13,9 μmol) und Me₆Tren **4** (3,6 mg, 15,6 μmol) in abs. Aceton (0,5 mL) werden jeweils mit Argon entgast. Beide Lösungen werden vereinigt und 5 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wird in Methanol ausgefällt, wobei es sich als viskose Substanz an der Gefäßwand abscheidet. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt erhalten.

Umsatz:	23 %		
TGA (org. Anteil):	85 %		
<u>Aus RI:</u>		<u>Aus UV:</u>	
\bar{M}_n [g/mol]:	375.300	\bar{M}_n [g/mol]:	113.200
\bar{M}_w [g/mol]:	866.000	\bar{M}_w [g/mol]:	606.100
U:	1,31	U:	4,36
Abgespaltenes Polymer:			
\bar{M}_n [g/mol]:	320.600		
\bar{M}_w [g/mol]:	872.200		
U:	1,72		

Poly(methylacrylat)-CdSe-Nanopartikel C4

Zu CdSe-Partikeln **C1** (20 mg) in Toluol (2 mL) wird abs. Triethylamin (1,8 mg, 18,0 μmol) und Thiolinitiator **5** (2,0 mg, 5,7 μmol) gegeben und über Nacht bei 65 °C gerührt. Die Lösung wird im Argonstrom bis auf 0,5 mL aufkonzentriert und MA (1 mL, 11,1 mmol) zugesetzt. Dazu wird eine entgaste Lösung von CuBr (2,1 mg, 14,6 μmol) und Me₆Tren **4** (3,5 mg, 15,2 μmol) in abs. Aceton (0,5 mL) gegeben und 90 min bei RT polymerisiert. Das Produkt wird in Methanol ausgefällt, wobei es sich als viskose Substanz an der Gefäßwand abscheidet. Durch mehrmaliges Waschen mit Methanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Produkt erhalten.

Umsatz: 18 %

Aus RI:

\bar{M}_n [g/mol]: 89.700

\bar{M}_w [g/mol]: 216.200

U: 1,41

Abgespaltenes Polymer:

\bar{M}_n [g/mol]: 88.900

\bar{M}_w [g/mol]: 188.800

U: 1,12

Aus UV:

\bar{M}_n [g/mol]: 94.000

\bar{M}_w [g/mol]: 206.800

U: 1,20

7.6 Verwendete Geräte

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER, Modell „EQUINOX 55“, bei Raumtemperatur gegen Luft als Referenz. Die Messungen wurden an kapillaren Filmen oder an KBr-Presslingen mit 1 % Probengehalt durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem FT-NMR-Spektrometer der Firma BRUKER, Typ „AM 400“, aufgenommen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Als Lösungsmittel wurden CDCl_3 , C_6D_6 und d_6 -Aceton verwendet. Die Probenkonzentrationen betragen 10 - 30 mg/mL.

Massenspektroskopie

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem Gerät der Firma FINNIGAN, Typ „MAT 312“, durchgeführt. Fast Atom Bombardment (FAB) wurde an einem Gerät „VG AUTOSPEC“ der Firma FINNIGAN gemessen.

Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie wurde mit einem Flüssigchromatograph der Firma SPECTRA-PHYSICS, Modell „SP 8100“, durchgeführt. Die Säulenkombination wurde mit Poly(styrol)standards geeicht. Als Lösungsmittel wurde trockenes, membranfiltriertes und heliumentgastes THF verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem UV-Spektrometer der Firma KRONWALD sowie mit einem Differentialrefraktometer der Firma WATERS (Typ „R 401“). Die Probenkonzentration betrug 1 mg/mL.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma NETZSCH, Typ „SC 204/1/F“, unter Stickstoffdruck durchgeführt. Es wurden Aluminiumtiegel mit einem Zellvolumen von 40 μL verwendet. Die Aufheiztemperatur betrug 10 K/min und zur Auswertung diente das Programm „Messung, Version 3.3“.

Thermogravimetrische Analysen

Thermogravimetrische Messungen wurden mit einem Gerät der Firma NETZSCH, Typ „TG 209“, durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 bzw. 20 K/min.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Aufnahmen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg an einem Mikroskop der Firma PHILIPS, Typ „CM-300“, bei einer Betriebsspannung von 300 kV aufgenommen.

Rasterkraftmikroskopie

Die SFM-Messungen wurden in der Abteilung Organische Chemie III der Universität Ulm auf einem DIGITAL INSTRUMENTS Multimode SPM mit einem NANOSCOPE IIIa Controller durchgeführt, welches als Rasterkraftmikroskop im Tapping Mode betrieben wurde. Die Resonanzfrequenz wurde in Abhängigkeit von dem Si-Cantilever ($k \cong 42$ N/m, NANOSENSORS) auf ca. 330 kHz eingeregelt. Die Proben wurden durch Aufschleudern einer verdünnten CHCl_3 - oder THF-Lösung der Konzentration 0,01 mg/mL bei 2000 U/min auf Glimmer als Substrat hergestellt.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer der Firma PERKIN-ELMER, Modell „LAMBDA 5“, aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Chloroform und Toluol.

Analytische Ultrazentrifuge

Untersuchungen mit der AUZ wurden in der Abteilung Polymerphysik/Festkörperphysik der BASF AG, D-67056 Ludwigshafen mit einer Ultrazentrifuge der Firma BECKMAN, Typ „OPTIMA XLI“, durchgeführt. Als leichtes Lösungsmittel diente THF, als schweres Diiodmethan.

KRATKY-Dichtewaagemessungen im Rahmen der AUZ wurden mit einem Gerät der Firma ANTON PAAR, Modell „DMA 5000“, durchgeführt. Als Lösungsmittel diente THF.

8 Literatur

- [1] Michaeli, W.; Wegener, M.: „*Einführung in die Technologie der Faser-verbundwerkstoffe*“, Carl Hanser Verlag, München (1989)
- [2] Schlichting, J.: „*Verbundwerkstoffe*“, Lexika-Verlag, Grafenau (1978)
- [3] Elias, H.-G.: „*Makromoleküle - Bd. 2. Technologie: Rohstoffe, industrielle Synthesen, Polymere, Anwendungen*“, 5. Aufl., Hüthig und Wepf Verlag, Heidelberg (1992)
- [4] Mühlhaupt, R.; Engelhardt, T.; Schall, N. *Kunststoffe* **91**, 178 (2001)
- [5] Caseri, W. *Macromol. Rap. Commun.* **21**, 705 (2000)
- [6] MacLachlan, M. J.; Manners, I.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **12**, 675 (2000)
- [7] Novak, B. M. *Adv. Mater.* **5**, 422 (1994)
- [8] Kickelbick, G.; Schubert, U. *Monatsh. Chem.* **132**, 13 (2001)
- [9] Greenham, N. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B* **54**, 17628 (1997)
- [10] Mössmer, S.; Spatz, J. P.; Möller, M.; Aberle, T.; Schmidt, J.; Burchard, W. *Macromolecules* **33**, 4791 (2000)
- [11] Tsubokawa, N.; Kimoto, T.; Koyama, K. *Colloid Polym. Sci.* **271**, 940 (1993)
- [12] Godovsky, D. Y. *Adv. Polym. Sci.* **153**, 163 (2000)
- [13] Spatz, J. P.; Mössmer, S.; Hartmann, C.; Möller, M.; Herzog, T.; Krieger, M.; Boyen, H.-G.; Ziemann, P.; Kabius, B. *Langmuir* **16**, 407 (2000)
- [14] Niemeyer, C. M. *Angew. Chem.* **113**, 4254 (2001)
- [15] Boal, A. K.; Galow, T. H.; Ilhan, F.; Rotello, V. M. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 461 (2001)
- [16] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **101**, 2921 (2001)
- [17] Pyun, J.; Matyjaszewski, K. *Chem. Mater.* **13**, 3436 (2001)
- [18] Bradley, J. S. in: „*Clusters and Colloids - From Theory to Applications*“, Schmid, G. (Ed.), VCH, Weinheim (1994)
- [19] Weller, H. *Angew. Chem.* **105**, 43 (1993)
- [20] Alivisatos, A. P. *Science* **271**, 933 (1996)
- [21] Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **100**, 13226 (1996)
- [22] Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. *Chem. Eur. J.* **8**, 29 (2002)

- [23] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7729 (2002)
- [24] Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **95**, 525 (1991)
- [25] Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 477 (1990)
- [26] Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafiqullin, M. N.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **101**, 3706 (1997)
- [27] Weller, H. *Adv. Mater.* **5**, 88 (1993)
- [28] Yoffe, A. D. *Adv. Phys.* **42**, 173 (1993)
- [29] Handley, D. A. in: „*Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications, Vol. 1*“, Hayat, M. A. (Ed.), Academic Press, San Diego (1998)
- [30] Schmid, G.; Boese, R.; Pfeil, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G. H. M.; van der Velden, J. W. A. *Chem. Ber.* **114**, 3634 (1981)
- [31] Schmid, G. *Chem. Rev.* **92**, 1709 (1992)
- [32] Schmid, G.; Chi, L. F. *Adv. Mater.* **10**, 515 (1998)
- [33] Schön, G.; Simon, U. *Colloid Polym. Sci.* **273**, 101 (1995)
- [34] Schön, G.; Simon, U. *Colloid Polym. Sci.* **273**, 202 (1995)
- [35] Chi, L. F.; Hartig, M.; Drechsler, T.; Schwaack, T.; Seidel, C.; Fuchs, H.; Chmid, G. *Appl. Phys. A* **66**, 187 (1998)
- [36] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994)
- [37] Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1655 (1995)
- [38] Whetten, R. L.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Murthy, S.; Vezmar, I.; Wang, Z. L.; Stephens, P. W.; Cleveland, C. L.; Luedtke, W. D.; Landman, U. *Adv. Mater.* **8**, 428 (1996)
- [39] Hostetler, M. J.; Murray, R. W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 42 (1997)
- [40] Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **33**, 27 (2000)
- [41] Burghard, M.; Philipp, G.; Roth, S.; von Klitzing, K.; Pugin, R.; Schmid, G. *Adv. Mater.* **10**, 842 (1998)
- [42] Schmid, G.; Meyer-Zaika, W.; Pugin, R.; Sawitowski, T.; Majoral, J.-P.; Caminade, A.-M.; Turrin, C.-O. *Chem. Eur. J.* **6**, 1693 (2000)
- [43] Leff, D. V.; Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. *J. Phys. Chem.* **99**, 7036 (1995)

- [44] Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M.R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **14**, 17 (1998)
- [45] Chen, S.; Templeton, A. C.; Murray, R. W. *Langmuir* **16**, 3543 (2000)
- [46] Templeton, A. C.; Chen, S.; Gross, S. M.; Murray, R. W. *Langmuir* **15**, 66 (1999)
- [47] Yee, C. K.; Jordan, R.; Ulman, A.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Langmuir* **15**, 3486 (1999)
- [48] Yee, C. K.; Scotti, M.; Ulman, A.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Langmuir* **15**, 4314 (1999)
- [49] Porter, L. A.; Ji, D.; Westcott, S. L.; Graupe, M.; Czernuszewicz, R. S.; Halas, N. J.; Lee, T. R. *Langmuir* **14**, 7378 (1998)
- [50] Shon, Y.-S.; Mazzitelli, C.; Murray, R. W. *Langmuir* **17**, 7735 (2001)
- [51] Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafigullin, M.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *Chem. Phys. Lett.* **266**, 91 (1997)
- [52] Schaaff, T. G.; Shafigullin, M. N.; Khoury, J. T.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8785 (2001)
- [53] Schaaff, T. G.; Shafigullin, M. N.; Khoury, J. T.; Vezmar, I.; Whetten, R. L.; Cullen, W. G.; First, P. N.; Gutiérrez-Wing, C.; Ascensio, J.; Jose-Yacama'n, M. J. *J. Phys. Chem. B* **101**, 7885 (1997)
- [54] Cleveland, C. L.; Landman, U.; Schaaff, T. G.; Shafigullin, M. N.; Stephens, P. W.; Whetten, R. L. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1873 (1997)
- [55] Cleveland, C. L.; Landman, U.; Shafigullin, M. N.; Stephens, P. W.; Whetten, R. L. *Z. Phys. D* **40**, 503 (1997)
- [56] Whetten, R. L.; Shafigullin, M. N.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Vezmar, I.; Alvarez, M. M.; Wilkinson, A. *Acc. Chem. Res.* **32**, 397 (1996)
- [57] Bigioni, T. P.; Whetten, R. L.; Dag, Ö. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6983 (2000)
- [58] Huang, T.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem. B* **105**, 12498 (2001)
- [59] Link, S.; Beeby, A.; FitzGerald, S.; El-Sayed, M. A.; Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3410 (2002)
- [60] Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Whetten, R. L.; Bigioni, T. P.; Guthrie, D. K.; First, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9279 (1997)

- [61] Chen, S.; Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science* **280**, 2098 (1998)
- [62] Chen, S.; Murray, R. W.; Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem. B* **102**, 9898 (1998)
- [63] Hicks, J. F.; Templeton, A. C.; Chen, S.; Sheran, K. M.; Jasti, R.; Murray, R. W.; Debord, J.; Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. *Anal. Chem.* **71**, 3703 (1999)
- [64] Larsson, J. A.; Nolan, M.; Greer, J. C. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5931 (2002)
- [65] Holleman, A. F.; Wiberg, E.: „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1995)
- [66] Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3264 (1999)
- [67] Bourg, M.-C.; Badia, A.; Lennox, R. B. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6562 (2000)
- [68] Terrill, R. H.; Postlethwaite, T. A.; Chen, C.-h.; Poon, C.-D.; Terzis, A.; Chen, A.; Hutchison, J. E.; Clark, M. R.; Wignall, G.; Londono, J. D.; Superfine, R.; Falvo, M.; Johnson Jr., C. S.; Samulski, E. T.; Murray, R. W. *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 12537 (1995)
- [69] Badia, A.; Gao, W.; Singh, S.; Demers, L.; Cuccia, L.; Reven, L. *Langmuir* **12**, 1262 (1996)
- [70] Badia, A.; Singh, S.; Demers, L.; Cuccia, L.; Brown, G. R.; Lennox, R. B. *Chem. Eur. J.* **2**, 359 (1996)
- [71] Hostetler, M. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *Langmuir* **12**, 3604 (1996)
- [72] Badia, A.; Cuccia, L.; Demers, L.; Morin, F.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2682 (1997)
- [73] Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983)
- [74] Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Amer. Chem. Soc.* **111**, 321 (1989)
- [75] Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem.* **101**, 522 (1989)
- [76] Ulman, A.: „*An Introduction to Ultrathin Organic Films - From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*“, Academic Press, San Diego (1991)
- [77] Badia, A.; Lennox, R. B.; Reven, L. *Acc. Chem. Res.* **33**, 475 (2000)
- [78] Hostetler, M. J.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *J. Amer. Chem. Soc.* **118**, 4212 (1996)
- [79] Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9175 (1997)

- [80] Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Warmoth, E. K.; Chen, S.; Hartshorn, C. M.; Krishnamurthy, V. M.; Forbes, M. D. E.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4845 (1998)
- [81] Chen, S. *Langmuir* **15**, 7551 (1999)
- [82] Imahori, H.; Arimura, M.; Hanada, T.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 335 (2001)
- [83] Liu, J.; Ong, W.; Román, E.; Lynn, M. J.; Kaifer, A. E. *Langmuir* **16**, 3000 (2000)
- [84] Liu, J.; Alvarez, J.; Kaifer, A. E. *Adv. Mater.* **12**, 1381 (2000)
- [85] Hostetler, M. J.; Templeton, A. C.; Murray, R. W. *Langmuir* **15**, 3782 (1999)
- [86] Song, Y.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7096 (2002)
- [87] Hu, J.; Zhang, J.; Liu, F.; Kittredge, K.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1464 (2001)
- [88] Ingram, R. S.; Murray, R. W. *Langmuir* **14**, 4115 (1998)
- [89] Green, S. J.; Stokes, J. J.; Hostetler, M. J.; Pietron, J.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2663 (1997)
- [90] Green, S. J.; Pietron, J. J.; Stokes, J. J.; Hostetler, M. J.; Vu, H.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Langmuir* **14**, 5612 (1998)
- [91] Aguila, A.; Murray, R. W. *Langmuir* **16**, 5949 (2000)
- [92] Henglein, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86**, 301 (1982)
- [93] Kuczynski, J.; Thomas, J. K. *Chem. Phys. Lett.* **88**, 445 (1982)
- [94] Duonghong, D.; Ramsden, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2977 (1982)
- [95] Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6514 (2000)
- [96] Soloviev, V. N.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Banin, U. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2673 (2000)
- [97] Dance, I. G.; Choy, A.; Scudder, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6285 (1984)
- [98] Rockenberger, J.; Tröger, L.; Kornowski, A.; Vossmeier, T.; Eychmüller, A.; Feldhaus, J.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2691 (1997)
- [99] Rockenberger, J.; Tröger, L.; Kornowski, A.; Voßmeier, T.; Eychmüller, A.; Feldhaus, J.; Weller, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1613 (1997)
- [100] Vossmeier, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I. G.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **98**, 7665 (1994)
- [101] Rogach, A. L.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Dangsheng Su; Eychmüller, A.; Weller, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1772 (1996)

- [102] Rogach, A. L.; Eychmüller, A.; Kornowski, A.; Weller, H. *Macromol. Symp.* **136**, 87 (1998)
- [103] Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3065 (1999)
- [104] Weller, H. *persönliche Mitteilung*
- [105] Steigerwald, M. L.; Alivisatos, A. P.; Gibson, J. M.; Harris, T. D.; Kortan, R.; Muller, A. J.; Thayer, A. M.; Duncan, T. M.; Douglass, D. C.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3046 (1988)
- [106] Carter, A. C.; Bouldin, C. E.; Kemner, K. M.; Bell, M. I.; Woicik, J. C.; Majetich, S. A. *Phys. Rev. B* **55**, 13822 (1997)
- [107] Miyake, M.; Torimoto, T.; Nishizawa, M.; Sakata, T.; Mori, H.; Yoneyama, H. *Langmuir* **15**, 2714 (1999)
- [108] Khomane, R. B.; Manna, A.; Mandale, A. B.; Kulkarni, B. D. *Langmuir* **18**, 8237 (2002)
- [109] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993)
- [110] Becerra, L. R.; Murray, C. B.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. *J. Chem. Phys.* **100**, 3297 (1994)
- [111] Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12700 (2000)
- [112] Qu, L.; Peng, Z. A.; Peng, X. *Nano Lett.* **1**, 333 (2001)
- [113] Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3343 (2002)
- [114] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Nano Lett.* **1**, 207 (2001)
- [115] Nørager, S. J.; Lazell, M.; O'Brien, P. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **581**, 169 (2000)
- [116] Peng, X.; Wilson, T. E.; Alivisatos, A. P.; Schultz, P. G. *Angew. Chem.* **109**, 113 (1997)
- [117] Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8844 (2001)
- [118] Schmelz, O.; Mews, A.; Basché, T.; Herrmann, A.; Müllen, K. *Langmuir* **17**, 2861 (2001)
- [119] Pathak, S.; Choi, S.-K.; Arnheim, N.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4103 (2001)
- [120] Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabboussi, B. O.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. *J. Chem. Phys.* **106**, 9869 (1997)

- [121] Lover, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. *Inorg. Chem.* **36**, 3711 (1997)
- [122] Lover, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. *Chem. Mater.* **9**, 1878 (1997)
- [123] Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343 (1998)
- [124] Mikulec, F. V.; Kuno, M.; Bennati, M.; Hall, D. A.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000)
- [125] Striolo, A.; Ward, J.; Prausnitz, J. M.; Parak, W. J.; Zanchet, D.; Gerion, D.; Milliron, D.; Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5500 (2002)
- [126] Empedocles, S.; Bawendi, M. *Acc. Chem. Res.* **32**, 389 (1999)
- [127] de Mello Donegá, C.; Hickey, S. G.; Wuister, S. F.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *J. Phys. Chem. B* **107**, 489 (2003)
- [128] Majetich, S.; Newbury, J.; Newbury, D. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **332**, 321 (1994)
- [129] Majetich, S. A.; Carter, A. C.; Belot, J.; McCullough, R. D. *J. Phys. Chem.* **98**, 13705 (1994)
- [130] Diaz, D.; Rivera, M.; Ni, T.; Carlos, J.-C.; Castillo-Blum, S.-E.; Nagesha, D.; Robles, J.; Alvarez-Fregoso, O.-J.; Kotov, N. A. *J. Phys. Chem. B* **103**, 9854 (1999)
- [131] Dannhauser, T.; O'Neil, M.; Whitten, D.; McLendon, G. *J. Phys. Chem.* **90**, 6074 (1986)
- [132] Landes, C. F.; Burda, C. B.; Braun, M.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2981 (2001)
- [133] Landes, C.; Braun, M.; Burda, C.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* **1**, 667 (2001)
- [134] Zhang, H.; Zhou, Z.; Yang, B.; Gao, M. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8 (2003)
- [135] Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Nano Lett.* **2**, 803 (2002)
- [136] Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **281**, 2016 (1998)
- [137] Kortan, A. R.; Hull, R.; Opila, R. L.; Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Carroll, P. J.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1327 (1990)
- [138] Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. *Macromolecules* **29**, 5425 (1996)
- [139] Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **32**, 2071 (1999)

- [140] Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, B. Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **143**, 291 (1999)
- [141] Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K. *Science* **272**, 866 (1996)
- [142] Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **10**, 901 (1998)
- [143] Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 151 (2000)
- [144] Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. *U.S. Patent*, 4,581,429 (1986)
- [145] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **26**, 2987 (1993)
- [146] Veregin, R. P. N.; Georges, M. K.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **26**, 5316 (1993)
- [147] Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **33**, 363 (2000)
- [148] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5929 (2000)
- [149] Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J.-F.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules* **34**, 8866 (2001)
- [150] Ananchenko, G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **35**, 8323 (2002)
- [151] Harth, E.; Van Horn, B.; Hawker, C. J. *Chem. Commun.*, 823 (2001)
- [152] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **31**, 5559 (1998)
- [153] Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **32**, 5457 (1999)
- [154] Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **36**, 2273 (2003)
- [155] Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **36**, 2256 (2003)
- [156] Kirci, B.; Lutz, J.-F.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **35**, 2448 (2002)
- [157] Kato, M.; Kamigato, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **28**, 1721 (1995)
- [158] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614 (1995)
- [159] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **28**, 7572 (1995)

- [160] Xia, J. H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **30**, 7692 (1997)
- [161] Moineau, G.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Senninger, T.; Teyssié, P. *Macromolecules* **31**, 545 (1998)
- [162] Matyjaszewski, K.; Kajiwarra, A. *Macromolecules* **31**, 548 (1998)
- [163] Wang, X.-s.; Luo, N.; Ying, S.-k. *Polymer* **40**, 4157 (1999)
- [164] Robinson, K. L.; Khan, M. A.; de Paz Báñez, M. V.; Wang, X. S.; Armes, S. P. *Macromolecules* **34**, 3155 (2001)
- [165] Wang, X.-S.; Armes, S. P. *Macromolecules* **33**, 6640 (2000)
- [166] Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1625 (2000)
- [167] Haddleton, D. M.; Kukulj, D.; Duncalf, D. J.; Heming, A. M.; Shooter, A. J. *Macromolecules* **31**, 5201 (1998)
- [168] Xia, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **31**, 5958 (1998)
- [169] Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **33**, 8629 (2000)
- [170] Lutz, J.-F.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6986 (2003)
- [171] Liu, S.; Elyashiv, S.; Sen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12738 (2001)
- [172] Percec, V.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Monteiro, M.; Barboiu, B.; Weichold, O.; Asandei, A. D.; Mitchell, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4940 (2002)
- [173] Wakioka, M.; Baek, K.-Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **35**, 330 (2002)
- [174] Chen, X.-P.; Sufi, B. A.; Padias, A. B.; Hall, H. K. *Macromolecules* **35**, 4277 (2002)
- [175] Lobb, E. J.; Ma, I.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7913 (2001)
- [176] Pan, C.-Y.; Lou, X.-D. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1115 (2000)
- [177] Greenham, N. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Synth. Met.* **84**, 545 (1997)
- [178] Schlamp, M. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *J. Appl. Phys.* **82**, 5837 (1997)
- [179] Djoković, V.; Nedeljković, J. M. *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 994 (2000)
- [180] Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Blanski, R.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **30**, 417 (1997)
- [181] Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G. *Macromolecules* **30**, 8433 (1997)
- [182] Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Fogg, D. E.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L.; Rubner, M. F.; Bawendi, M. G. *J. Appl. Phys.* **86**, 4390 (1999)

- [183] Zhou, Y.; Bruening, M. L.; Bergbreiter, D. E.; Crooks, R. M.; Wells, M. J. *Amer. Chem. Soc.* **118**, 3773 (1996)
- [184] Bruening, M. L.; Zhou, Y.; Aguilar, G.; Agee, R.; Bergbreiter, D. E. *Langmuir* **13**, 770 (1997)
- [185] Koutsos, V.; van der Vegte, E. W.; Pelletier, E.; Stamouli, A.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **30**, 4719 (1997)
- [186] Milliron, D. J.; Alivisatos, A. P.; Pitois, C.; Edder, C.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.* **15**, 58 (2003)
- [187] Selvan, S. T.; Spatz, J. P.; Klok, H.-A.; Möller, M. *Adv. Mater.* **10**, 132 (1998)
- [188] Walker, C. H.; John, J. V. S.; Wisian-Neilson, P. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3846 (2001)
- [189] Ng Cheong Chan, Y.; Schrock, R. R.; Cohen, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7295 (1992)
- [190] Mayer, A. B. R.; Mark, J. E.; Hausner, S. H. *Angew. Makromol. Chem.* **259**, 45 (1998)
- [191] Wang, Y.; Herron, N. *Chem. Phys. Lett.* **200**, 71 (1992)
- [192] Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *Nano Lett.* **1**, 61 (2001)
- [193] Wuelfing, W. P.; Gross, S. M.; Miles, D. T.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12696 (1998)
- [194] Corbierre, M. K.; Cameron, N. S.; Sutton, M.; Mochrie, S. G. J.; Lurio, L. B.; Rühm, A.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10411 (2001)
- [195] Lowe, A. B.; Sumerlin, B. S.; Donovan, M. S.; McCormick, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11562 (2002)
- [196] Carrot, G.; Scholz, S. M.; Plummer, C. J. G.; Hilborn, J. G.; Hedrick, J. L. *Chem. Mater.* **11**, 3571 (1999)
- [197] Carrot, G.; Plummer, C. J. G.; Trollsås, M.; Hedrick, J. L.; Hilborn, J. G. *Macromol. Symp.* **153**, 249 (2000)
- [198] Crooks, R. M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. *Acc. Chem. Res.* **34**, 181 (2001)
- [199] Gröhn, F.; Bauer, B. J.; Akpalu, Y. A.; Jackson, C. L.; Amis, E. J. *Macromolecules* **33**, 6042 (2000)
- [200] Gröhn, F.; Kim, G.; Bauer, B. J.; Amis, E. J. *Macromolecules* **34**, 2179 (2001)
- [201] Esumi, K.; Suzuki, A.; Yamahira, A.; Torigoe, K. *Langmuir* **16**, 2604 (2000)

- [202] Sooklal, K.; Hanus, L. H.; Ploehn, H. J.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **10**, 1083 (1998)
- [203] Lee, J.; Sundar, V. C.; Heine, J. R.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *Adv. Mater.* **12**, 1102 (2000)
- [204] Yoshinaga, K.; Yokoyama, T.; Kito, T. *Polym. Adv. Technol.* **4**, 38 (1992)
- [205] Hirai, T.; Watanabe, T.; Komasa, I. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8962 (2000)
- [206] Schubert, U.; Trimmel, G.; Moraru, B.; Tesch, W.; Fratzi, P.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Hüsing, N. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **628**, CC2.3.1 (2000)
- [207] Buining, P. A.; Humbel, B. M.; Philipse, A. P.; Verkleji, A. J. *Langmuir* **13**, 3921 (1997)
- [208] Correa-Duarte, M. A.; Giersig, M.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. Phys. Lett.* **286**, 497 (1998)
- [209] Dick, K.; Dhanasekaran, T.; Zhang, Z.; Meisel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2312 (2002)
- [210] Schroedter, A.; Weller, H. *Angew. Chem.* **114**, 3346 (2002)
- [211] Schroedter, A.; Weller, H.; Eritja, R.; Ford, W. E.; Wessels, J. M. *Nano Lett.* **2**, 1363 (2002)
- [212] Rühle, J. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **42**, 1237 (1994)
- [213] Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **31**, 592 (1998)
- [214] Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **31**, 602 (1998)
- [215] Watson, K. J.; Zhu, J.; Nguyen, S. T.; Mirkin, C. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **121**, 462 (1999)
- [216] Skaff, H.; Ilker, M. F.; Coughlin, E. B.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5729 (2002)
- [217] Jordan, R.; West, N.; Ulman, A.; Chou, Y.-M.; Nuyken, O. *Macromolecules* **34**, 1606 (2001)
- [218] Carrot, G.; Rutot-Houzé, D.; Pottier, A.; Degée, P.; Hilborn, J.; Dubois, P. *Macromolecules* **35**, 8400 (2002)
- [219] Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Shukla, N.; Immaraporn, B.; Gelman, A.; Loukala, B. B.; Siclovan, T. M.; Kickelbick, G.; Vallant, T.; Hoffmann, H.; Pakula, T. *Macromolecules* **32**, 8716 (1999)
- [220] Jeyaprakash, J. D.; Samuel, S.; Dhamodharan, R.; Rühle, J. *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 277 (2002)

- [221] Ramakrishnan, A.; Dhamodharan, R.; Ruhe, J. *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 612 (2002)
- [222] Shah, R. R.; Merreceyes, D.; Husemann, M.; Rees, I.; Abbott, N. L.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **33**, 597 (2000)
- [223] Huang, W.; Kim, J.-B.; Bruening, M. L.; Baker, G. L. *Macromolecules* **35**, 1175 (2002)
- [224] Jones, D. M.; Brown, A. A.; Huck, W. T. S. *Langmuir* **18**, 1265 (2002)
- [225] von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7497 (2001)
- [226] Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Patterson, G. D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **36**, 5094 (2003)
- [227] Costa, R. O. R.; Vasconcelos, W. L.; Tamaki, R.; Laine, R. M. *Macromolecules* **34**, 5398 (2001)
- [228] Pyun, J.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T.; Savin, D.; Patterson, G.; Kickelbick, G.; Huesing, N. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9445 (2001)
- [229] Kickelbick, G.; Holzinger, D.; Brick, C.; Trimmel, G.; Moons, E. *Chem. Mater.* **14**, 4382 (2002)
- [230] Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Nuß, S.; Wurm, H. Bauer, J.; Behrens, P. *J. Mater. Chem.* **12**, 1351 (2002)
- [231] Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14312 (2002)
- [232] Wang, Y.; Teng, X.; Wang, J.-S.; Yang, H. *Nano Lett.* **3**, 789 (2003)
- [233] Nuß, S.; Böttcher, H.; Wurm, H.; Hallensleben, M. L. *Angew. Chem.* **113**, 4137 (2001)
- [234] Mandal, T. K.; Fleming, M. S.; Walt, D. R. *Nano Lett.* **2**, 3 (2002)
- [235] Ohno, K.; Koh, K.-m.; Tsuji, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **35**, 8989 (2002)
- [236] Ohno, K.; Koh, K.; Tsuji, Y.; Fukuda, T. *Angew. Chem.* **115**, 2857 (2003)
- [237] Farmer, S. C.; Patten, T. E. *Chem. Mater.* **13**, 3920 (2001)
- [238] Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Kraft, C. T.; Murray, R. W. *J. Amer. Chem. Soc.* **120**, 1906 (1998)
- [239] Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **30**, 7697 (1997)
- [240] Popovic, I. G.; Katsikas, L.; Müller, U.; Velikovi, J. S.; Weller, H. *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 889 (1994)
- [241] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.: „*Purification of Laboratory Chemicals*”, 3rd Edition, Pergamon Press, Frankfurt (1988)

- [242] Ciampolini, M.; Nardi, N. *Inorg. Chem.* **5**, 41 (1966)

